

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

Efectos de proximidad en nanoestructuras de óxidos complejos

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Mirko Rocci

Directores

Zouhair Sefrioui Khamali

Jacobo Santamaría Sánchez-Barriga

Madrid, 2016

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



Efectos de Proximidad en Nanoestructuras de Óxidos Complejos

Trabajo de investigación presentado por

Mirko Rocci

para la obtención del **Grado de Doctor** en Ciencias Físicas

Directores

Zouhair Sefrioui Khamali

Jacobo Santamaría Sánchez-Barriga

MADRID
2015

***A mia Madre,** guida unica e orgoglio infinito della mia vita.*

***Ai miei Zii,** Massimo, Fabio, Fabrizio, Marco, Ombretta e Marisa, miei angeli custodi.*

***Ai miei Nonni,** Lidia e Angelo, autentici esempi di vita.*

***A Lamyaa,** splendida ed instancabile compagna di viaggio.*

***In memory of my Friends,** Mohamed Khyat and Davide Paparo.*

***“Because we're food for worms, lads! Because we're only going
to experience a limited number of springs, summers, and falls.***

***One day, hard as it is to believe, each and every one of
us is going to stop breathing, turn cold, and die!***

*I would like you to step forward over here and peruse the faces of the
boys who attended this school sixty or seventy years ago.
You've walked past them many times, but, I don't think you really looked at them.*

*Faces of young men stare at us from out of the past.
They're not that different from you, are they? Same haircuts.
Full of hormones, just like you. Invincible, just like you feel.*

The world is their oyster.

They believe they're destined for great things, just like many of you.

Their eyes are full of hope, just like you.

*Did they wait until it was too late, to make from their lives
into even one iota of what they were capable?*

*Because, you see, gentleman, **these boys are now fertilizing daffodils.***

But, if you listen real close, you can hear them whisper their legacy to you. Go ahead, lean in.

*Listen....you hear it? Carpe... You hear it?... Carpe... **Carpe Diem.***

Seize the day, boys.

Make your lives extraordinary...”

John Keating (Robin Williams)

From the movie: “**Dead Poets Society**”, 1989.

INDICE

Agradecimientos/Ringraziamenti.....	I
-------------------------------------	---

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
---------------------------------------	----------

1. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1 <i>Propiedades de Interfase entre Óxidos de Complejos</i>	3
2. SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA (HTS): EL $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\Delta}$	6
2.1 <i>Superconductores de Tipo I y II en un campo Magnetismo</i>	7
2.2 <i>El Cuprato de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$</i>	10
3. MANGANITAS DE MAGNETORRESISTENCIA COLOSAL.....	17
3.1 <i>Formula de las manganitas y primeras investigaciones</i>	17
3.2 <i>Magnetorresistencia Colosal (CMR)</i>	18
3.3 <i>Diagramas de Fases de las Manganitas</i>	19
3.4 <i>Estructura Cristalina y Distorsión Jahn-Teller</i>	19
3.5 <i>Interacción de Doble-Canje (Double-Exchange)</i>	22
3.6 <i>Anchura de banda de los niveles e_g</i>	24
3.7 <i>Separación de Fases</i>	24
3.8 <i>Anisotropía Magnetocristalina</i>	25
4. REFERENCIAS	28

CAPÍTULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	35
---	-----------

1. DEPOSICIÓN EPITAXIAL DE ÓXIDOS COMPLEJOS: PULVERIZACIÓN CATÓDICA.....	35
2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	38
2.1 <i>Reflectividad de Rayos-X (XRR)</i>	38
2.2 <i>Difracción de Rayos-X (XRD)</i>	41
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	42
3.1 <i>Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)</i>	42
3.2 <i>Microscopía Óptica (OP)</i>	45
3.3 <i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i>	47
4. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA.....	55
4.1 <i>Microscopía de Fuerza Magnética (MFM)</i>	55
5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.....	56
5.1 <i>Medidas con Corriente en el Plano (CIP)</i>	57
5.2 <i>Medidas con Corriente Perpendicular al Plano (CPP)</i>	59
5.3 <i>Medidas de magneto-transporte en función de la temperatura: Criostato de Ciclo de He</i>	60
5.4 <i>Medidas de magneto-transporte en función de la temperatura: PPMS</i>	60
6. TÉCNICAS LITOGRAFICAS.....	61
6.1 <i>Equipo de Litografía Electrónica</i>	64
6.2 <i>Equipo de Fotolitografía</i>	67
7. REFERENCIAS	69

CAPÍTULO 3: TÉCNICAS DE MICRO Y NANOFABRICACIÓN.....	73
---	-----------

1. INTRODUCCIÓN	73
2. GENERACIÓN DE PATRONES: TÉCNICAS DE LITOGRAFÍA	75
2.1 <i>Limpieza de las Muestras</i>	76
2.2 <i>Deposición y Curado de la Resina</i>	77

2.3	<i>Litografía por Haz de Electrones</i>	81
2.4	<i>Fotolitografía UV</i>	99
3.	NANOESTRUCTURACIÓN DE ÓXIDOS COMPLEJOS: TÉCNICAS DE GRABADO	107
3.1	<i>Decapado químico en húmedo (wet-etching)</i>	107
3.2	<i>Decapado por bombardeo de iones (RIE)</i>	110
4.	TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN DE METALES	113
5.	MICROSOLDADURA POR ULTRASONIDOS	114
6.	CONCLUSIONES	116
7.	REFERENCIAS	116
CAPÍTULO 4: DISPOSITIVOS HÍBRIDOS PLANARES BASADOS EN LSMO/GRAFENO		119
1.	INTRODUCCIÓN	120
2.	FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS	121
2.1	<i>Grabado de nanoelectrodos de LSMO</i>	122
2.2	<i>Magnetotransporte en nanopuentes de LSMO</i>	123
2.3	<i>Exfoliación mecánica y técnica de transferencia del Few-Layer Graphene (FLG)</i>	126
3.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	127
4.	DISCUSIÓN	129
5.	CONCLUSIONES	133
6.	REFERENCIAS	133
CAPÍTULO 5: PINNING DE VÓRTICES EN YBCO		137
1.	INTRODUCCIÓN	138
1.1	<i>Pinning de vórtices</i>	140
1.2	<i>Estado del arte</i>	143
2.	PINNING EN SISTEMAS DE YBCO/LCMO-DOTS	150
3.	FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	150
4.	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	152
4.1	<i>Sistemas de YBCO/nanodots de LCMO-F</i>	152
4.2	<i>Sistemas de YBCO/nanodots de LCMO-AF</i>	156
4.3	<i>Caracterización magnética de nanodots</i>	158
4.4	<i>Sistemas de YBCO (desoxigenado)/nanodots de LCMO</i>	160
5.	CONCLUSIONES	163
6.	REFERENCIAS	164
CAPÍTULO 6: UNIONES TÚNEL MAGNÉTICAS HÍBRIDAS BASADAS EN ÓXIDO DE GRAFENO Y MANGANITA: TMR COLOSAL Y EFECTOS MEMRISTIVOS		175
1.	INTRODUCCIÓN	177
1.1	<i>El Óxido de Grafeno</i>	178
1.2	<i>Síntesis y determinación del grosor del GO sobre LSMO</i>	179
2.	FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UNIONES TÚNEL MAGNÉTICAS DE LSMO/GO/Ni	180
3.	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	185
3.1	<i>Medidas de Magnetotransporte en el “estado virgen”</i>	185
3.2	<i>Comportamiento memristivo de las MTJ</i>	189
4.	CONCLUSIONES	199
5.	REFERENCIAS	200

CAPÍTULO 7: EFECTOS DE PROXIMIDAD EN ESTRUCTURAS PLANARES DE YBCO/LCMO	207
1. INTRODUCCIÓN	209
2. TÉCNICAS DE REALIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	213
2.1 <i>Máscara de Alúmina</i>	214
2.2 <i>Comido Húmedo (Wet-Etching)</i>	216
2.3 <i>Máscara de HSQ</i>	218
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	220
3.1 <i>Máscara de Alúmina</i>	220
3.2 <i>Comido Húmedo (Wet-Etching) y Mascara de HSQ</i>	233
3.3 <i>Muestras de Control</i>	237
4. DISCUSIÓN	237
5. CONCLUSIONES	238
6. REFERENCIAS	239
CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES	243
ANEXO 1: RESUMEN EN INGLÉS	249
1. MOTIVATION	249
2. MAIN RESULTS AND CONCLUSIONS OF THIS THESIS	250
3. REFERENCES	251
ANEXO 2: RESUMEN EN ESPAÑOL	255
1. MOTIVACIÓN	255
2. RESULTADOS PRINCIPALES Y CONCLUSIONES DE ESTA TESIS	256
3. REFERENCIAS	259
ANEXO 3: LISTA DE PUBLICACIONES	261
1. ARTICULOS PUBLICADOS	261
2. ARTICULOS EN FASE DE REVISIÓN	262

Agradecimientos

Ringraziamenti

El final de un camino largo, larguísimo, como el doble de una tesis doctoral, deja necesariamente detrás de ti una estela infinita de personas que han compartido contigo tus alegrías, tus enfados, tus momentos inolvidables y otros que, por supuesto, después de aprender de ellos, quieres olvidar. Como dice el Prof. Keiting, *“un día nosotros también dejaremos de respirar, nos enfriaremos y moriremos”*. ¿Entonces, por qué no intentar disfrutar del camino? El descubrimiento de un fenómeno físico novedoso representa un desafío que casi siempre requiere una inversión extraordinariamente grande de tiempo y recursos. El camino es el día a día, ese presente que siempre, en gran medida, ignoramos y que sin embargo representa la esfera de nuestro bolígrafo, que sigue rodando y que inevitablemente representa el testigo del presente que se convierte en pasado.

Cuando decides que la tesis es en primer lugar un camino de personas, antes que de mecanismos para llegar a una publicación, a veces no todo fluye como quisieras. Sin embargo, sigo creyendo que sin las personas y sin las relaciones entre los seres humanos no existiría ni vida, ni ciencia. Es por eso que QUIERO y NECESITO agradecer a toda la “cadena humana” que ha hecho posible llegar a poder escribir estas frases, en una tesis doctoral: mi tesis doctoral.

En primer lugar, la **Famiglia...** es decir, el regalo más extraordinario de mi existencia. Sin ella no habría ni Mirko, ni mucho menos, tesis.

Grazie a te, Mamma, per essere stata al mio fianco, ad ogni mio passo, pronta a sostenermi con l'energia di una supernova mai vista nell'universo. Hai condiviso con me tutti i miei momenti di gioia e di sconforto e sei sempre stata lì, pronta a tirarmi su e darmi tutta la tua forza. Sei infinita, come l'amore che nutro per te.

Grazie anche te Papà, che appoggiando le scelte di madre mi hai permesso di essere quello che sono. Forse oggi saresti orgoglioso di me, spero, come io lo sono sempre stato del tuo cuore

puro e generoso, logorato ed ingiustamente tradito e soffocato dalla spietata forza dell'ingiustizia terrena.

Grazie a voi, Zii miei meravigliosi (Fabio, Ombretta, Fabrizio, Massimo, Marisa, Marco), orgoglio della mia esistenza. Mi avete sempre trattato come un principe, e avete sempre creduto in me, senza mai chiedere nulla in cambio. Siete l'ICONA dell'amore e della miglior espressione del significato più profondo della Famiglia. Mi avete fatto commuovere ogni giorno con la vostra silenziosa ed immancabile presenza.

E anche a voi, cuginetti miei stupendi, va il mio ringraziamento. Piero, Federica, Tommaso, Giulia, siete la luce dei miei occhi. Ogni volta che vi vedo, sempre più grandi e sempre più belli, non posso essere che orgoglioso di avervi nella mia vita.

Grazie Nonno Angelo per avermi trasmesso la tua sensibilità ed il tuo equilibrio. Grazie di cuore, nonnino bello per quello che sei e che rappresenti per me. Grazie anche a te, Nonna Lidia, per essere un'instancabile guerriera, sempre piena di progetti e buoni propositi. Mi hai dato tutto il tuo amore e con questo piccolo traguardo vorrei ridarti indietro qualcosa, anche se non sarà mai abbastanza. Abbiamo passato, affrontato e superato insieme tutte le possibili avversità ed oggi vorrei provare a regalarti un sorriso.

Grazie anche a te, bimba bella, per essermi stata vicino in ogni momento di questo lunghissimo percorso a Madrid. Sei stata sempre lì, a sopportarmi quando le cose non andavano proprio per il meglio. In poche, al posto tuo, mi avrebbero retto. Sei straordinaria.

Quiero agradecer, en primer lugar, a mi director de tesis Jacobo, por haberme dado la posibilidad de formarme en su grupo. Durante estos años me ha hecho entender, de forma más consciente, que es lo que quiero y lo que no quiero en mi vida. No olvidaré las noches pasadas discutiendo de la vida y de los datos, y de lo cerca estábamos del éxito. :) Al final yo no me he hecho rico ni él famoso, pero como siempre dice él: "*la vida...*". Y se acepta, así como es.

También quiero agradecer mi otro director de tesis, Zouhair, el *Rey Midas* del laboratorio, porque todo lo que toca se transforma en una buena medida. Me ha transmitido el concepto de *entrenamiento de la unión* que es básico para poder tener éxito en las medidas de uniones túnel magnéticas. También le agradezco por haberme ayudado en Menorca, en uno de los momentos más dramáticos (entonces) y cómicos (hoy) de mi tesis doctoral. Tu apoyo a lo largo de estos años ha sido fundamental para lograr este importante objetivo.

Y Norbert... il grande Norbert.. mi mentor, *pieza* clave y gran amigo, gracias a él y a sus consejos he tomado decisiones importantes. Siempre presente, con una palabra correcta, una ayuda concreta, en el momento adecuado. Las bromas infinitas, los cotilleos, las risas, los proyectos. Me ha mostrado que los húngaros efectivamente son italianos rotados 90°, exactamente como nuestras banderas. También me ha enseñado todo lo que sé sobre el funcionamiento de un laboratorio de investigación y siempre ha estado allí para ayudarme con las medidas en el PPMS. Sin él no me hubiera incorporado al GFMC.

Gracias también a Carlos, por su presencia constante y ayuda continua. He apreciado cada pequeño detalle de sus acciones. Junto con su (extraordinaria) mujer, Mariángeles, me han apoyado de una manera muy especial en un momento muy delicado de mi estancia en Madrid. Esto es parte del tesoro que siempre me llevaré conmigo y que recordaré con mucho cariño. Quiero darle las gracias a mi amigo Alberto, por su paciencia infinita y por no haberme fallado nunca. Siempre ha estado presente, tanto dentro del laboratorio con el Raith de los c....., como fuera. Una de las personas más generosas que he conocido y que más quiero. Gracias a también a Marta por hacer que siga siendo así de buena gente. :)

Tampoco puedo olvidarme de Rainer, gran amigo y persona maravillosa. Su sensibilidad y su cariño sincero son cualidades raras, que aprecio sinceramente. El alemán más atípico y agradable de la historia.

Gracias a otra gran persona, Javier Barriocanal, y sus 85kg de bondad. Siempre me ha ayudado y ha estado allí, con una palabra, un consejo, una mirada, un abrazo... además del trabajo.

Luego Neven... profundo observador, persona con una sensibilidad extraordinaria, a la que debo mucho y a la que quiero un montón. Su mirada dice más de mil palabras y es allí donde le he pillado... Junto con Pilar y Damir, sois parte de mis recuerdos más bonitos de mi estancia en Madrid.

¡Diego... nuestro colombiano mágico! Un hombre que sabe lo que es vivir. Siempre con un detalle bonito, una buena palabra y una educación ejemplar. Su calma y sensibilidad también son parte de los recuerdos más bonitos que tengo de los miembros del grupo.

Infinitas gracias a mis compañeros, los verdaderos héroes de mis días. Los que me han aguantado cuando quería hacer mis plasmas reactivos de monóxido de carbono para barrer definitivamente toda la planta de Física Aplicada III. Habéis sido únicos. Marion, por nuestras

charlas muy especiales, tu cariño y esa mirada profunda. Ana, por tu sonrisa sincera, ayuda continua y... las toneladas de muestras que has preparado. Gloria, por tu inocencia y dulzura sin límites. El grande Gabriel Santolino por las risas y los cotilleos durante nuestros cafés. A Cristina, a Flavio, a los que debo mucho sobre el correcto *modus operandi* que he aprendido para mantener los aparatos del laboratorio en condiciones.

Y, por supuesto, gracias a los miembros *despacho 123.B*, el verdadero, compuesto por el trio de los chistes: un colombiano, un italiano y un español. A mi amigo Fabián, por su sinceridad, su capacidad de análisis, su método, su equilibrio y su paciencia. Inolvidables son los momentos “*batamanticos*” de las risas, los apodos que hemos inventado y utilizado durante años y las frases tontas que se nos ocurrían cada dos por tres. Gracias también por compartir conmigo ese grandioso viaje a San Antonio, en EE.UU... ¡Ha sido inolvidable!

Y Javi... mi gran Amigo, Hermano-Fratello. Esa noche (ah, por cierto, gracias también a los amigos de Neven...) en la que dejó de ser “Tornos”, empezamos una nueva etapa de nuestra vida. Listo, siempre alegre, generoso y con un corazón del tamaño del Mar Mediterráneo (que tanto nos gusta a los dos), siempre ha estado presente con alguna manifestación poderosa y concreta. Las cañas, las charlas de calidad inmejorable, los abrazos, tu viaje a Italia... todo ha sido increíble. Solo el mero hecho de conocerte ha dado sentido a esta tesis doctoral. ¡Eres grande!

Gracias a David, por haberme recordado que enseñar es un arte, y que el *índice b* puede convertirse rápidamente en el *índice bacha* si la persona que pretende enseñar no calibra con cuidado su mensaje al lenguaje de su propio interlocutor. Tu *cajita de los cables pelados* estará siempre allí. Recuerda que puedes recurrir a ella, en cualquier momento. Que nadie te impida aprender de tu manera y a tu ritmo.

...Y los nuevos también, Fernando y David, que han compartido conmigo los últimos momentos de locura, antes de dejarlo todo para irme a Pisa. Gracias chicos.

Gracias a Luis Miguel que me ha salvado la vida, durante los últimos tres años, vendiéndome el café más rico de la vía láctea: il caffè Illy.

Imposible no recordar y agradecer a Oscar Durá por los momentos compartidos con él y las charlas sobre lo que significa ser padre.

Luego.. Marisa, que durante su estancia en nuestro grupo ha traído equilibrio, cariño, profesionalidad y pasión. Ha sido un gusto tremendo trabajar con ella. ¡Espero ir pronto a Argentina para verla!

Quiero agradecer a Mar, secretaria del Departamento de Física Aplicada III por haber sido siempre tan amable y disponible conmigo. Gracias también a Álvaro, que en todo momento ha sido cordial y generoso. A Enrique, por nuestras charlas del lunes sobre lo mal que funcionaba el dúo Alonso-Ferrari.

Como no agradecer a Cristian... si si, estoy hablando de él... el mítico Cristian Pino.. un amigo espectacular al que le debo el 95% de mi (escaso) castellano. Ha sido mi compañero de viaje por lo menos durante cuatro de los casi seis años de doctorado, más el resto de los años de Erasmus y trabajo de master. Hemos compartido miles de noches, comidas en la cafetería, noches de estudios en la biblioteca nocturna. A él le debo muchísimo, como por ejemplo el descubrimiento del libro “La felicidad como ventaja”. Es un auténtico honor y placer tenerte como amigo.

Infinitas gracias a mi súper amigo Gabriel, con el que he compartido un montón de momentos especiales, charlas importantes, comidas, cafés, cañas, fiestas y todos los éxitos (pocos) y fracasos (muchos) de la selección italiana de futbol en el bar *Grazie Mille* de la calle Mayor. Junto con Eva habéis definitivamente enriquecido mi alma. Sois únicos y os quiero infinito.

Millones de gracias a Pedro, mi amigo brasileño. He pasado un año especial gracias a él. Me ha alegrado la vida en una época muy dura de mi vida. Ha sido fundamental tenerlo conmigo en mi día en el laboratorio y sobretodo fuera del laboratorio. Nunca podré olvidar nuestras noches de fiesta, el partido de Real Madrid-Juventus y el concierto de los *Rolling Stones* en el Bernabéu...

Gracias a Davide Paparo, persona sabia, profunda, preparada, correcta, disponible e generosa. Antes de dejarnos para siempre, me ayudaste para sacar un *contour plot* que he puesto, así como lo hicimos, en el capítulo 7, en recuerdo de ti y de lo especial que eras. Grazie, amico mio!

Y Mohamed... técnico de Raith... y sobretodo... mi gran Amigo. Un ejemplo auténtico de vida, alegría, inteligencia, dinamismo y bondad. Siempre se ha preocupado y ha hecho todo lo

posible para arreglar el equipo para que pudiera seguir investigando. No olvidaré nunca nuestras charlas sobre el significado de la vida, sobre como abrir nuevos canales de inversión y los proyectos que secretamente teníamos pensado cumplir en un futuro cercano. Que descanses en paz, Amigo mío.

Gracias a María Solinas, técnico de Zeiss y persona inmejorable. Igual que Mohamed, siempre ha hecho todo lo posible para dejarnos el equipo en condiciones para poder seguir trabajando. Es una persona genial, como pocas.

Incluso me toca agradecer al *espíritu* de *mamá* Raith por haber *dado a luz* a un *hijo* con malformaciones congénitas, nuestro Raith50, para que yo pudiera conocer a toda esa gente fantástica.

Gracias a los miembros del “*Terapia de Grupo*”, Javi 1, Javi 2, Eric, Mariona, Ana, Pedro, etc., etc. por las cañas tan divertidas y rompedoras que hemos compartido juntos.

Y Stefania y Milena... se merecen un “gracias” intercontinental por su apoyo incondicional, su cariño, ayuda, sinceridad, por las fiestas que me han hecho, por las sorpresas que me han regalado. Recordaré con mucho cariño todo lo que habéis sufrido junto a mí y lo que habéis hecho por mí. Esto quedará grabado para siempre en mis genes.

Gracias a Teresa y Dalia, mis primeras e inolvidables estudiantes de master. He aprendido mucho de ellas.

Dentro del resto de los miembros de la facultad quiero agradecer al Prof. José Luis Vicent, por haber tenido siempre, siempre, siempre una buena palabra sobre mi persona y mi trabajo. Gracias también a Alicia, por su alegría y por compartir nuestras penas cuando el Raith dejaba de funcionar.

Un “Gracias” especial va a Javi (Del Valle), un gran amigo y colaborador siempre disponible, equilibrado, generoso, trabajador y súper, súper buena persona. El viaje a San Antonio ha sellado definitivamente la que para mí será una amistad eterna. Lo mismo digo de Fernando, un chico muy introvertido que pero cuando te abre las puertas te sorprende.

Con un gran abrazo quiero agradecer también al Prof. Enrique Iborra de ETSII de la Universidad Politécnica de Madrid. Me ha tratado como un hijo, ayudándome el 110% de las veces que lo he necesitado. Me ha abierto las puertas de su laboratorio de una manera única y nunca podré olvidarle por sus consejos y cariño sincero. Su pasión, ganas de trabajar y su manera de entender la ciencia para mí constituyen una verdadera referencia. Es un ejemplo tangible de lo que significa tener éxito en ciencia sin necesariamente tener que pisar a los demás. ¡Gracias Enrique!

También, un beso especial para la Prof.ra Marta Clement. Una mujer lista, capaz, disponible y súper agradable. A parte de ponerme unos 10^{20} microcontactos en mis muestras, a cualquier hora del día y de la noche, siempre ha tenido una buena palabra y un buen consejo para mí. ¡Has sido increíble conmigo, Marta!

Gracias también a Manuel Muñoz, a nuestras charlas y nuestros cafés. Los detalles han sido muy importantes para mí y me han hecho reflexionar mucho sobre nuestro trabajo.

También quiero agradecer a Johanna por haber sido generosa y meticulosa durante la ICTS en el ISOM. A ella le debo la suerte de estar trabajando ahora en el NEST-Scuola Normale Superiore de Pisa. Sin su correo nunca hubiera podido acceder a esta oferta de trabajo, perfecta para mí.

Gracias a David Pérez Lara, gran persona. He compartido charlas súper importantes con él y le agradezco por capacidad de análisis, sinceridad y empatía extrema.

Y ahora toca a los miembros de la unidad asociada del ICMM. Aquí también los árboles me mirarán raro por la cantidad de papel que estoy gastando, pero no puedo ni quiero evitarlo.

En primer lugar, Mar, una profesora y mujer sencillamente excepcional, siempre atenta a ofrecerme lo mejor de sí y de sus recursos, siempre sinceramente empática y abierta. Nunca me ha dicho un “no”. Ha sido una guía durante estos años y un gran ejemplo. También he visto en ella la demostración más evidente de que se puede tener éxito en ciencia sin necesariamente ser egoístas. Como ella, Federico, persona extremadamente sabia, cordial, amable y humilde. Una auténtica mina de oro. Junto con Mar me han tratado como un rey, mejor que si hubiera sido un hijo. Todo esto es sencillamente irrepetible y, desde luego, inolvidable. ¡GRACIAS!

Y como no puedo agradecer por su existencia a una estrella tan brillante, la perla y el diamante de Cantoblanco: Carmen. Necesitaría otra tesis doctoral solo para agradecerle por todo lo que ha hecho por mí (medidas y correcciones infinitas, etc. etc.) y por todo lo que hemos compartido juntos (charlas increíbles, cañas únicas, etc. etc.). Es la persona con la que he tenido mejor *feeling* laboral. Su método de trabajo es tremendamente fructuoso y encaja al 110% con mi estilo. Fuera del trabajo es una princesa, dulce, profunda y alegre como pocas. ¡Qué suerte haberte conocido!

Gracias también a Roberto. Un chico increíble, con un trato inmejorable. Desde que me enseñó la peli cómica “Aterriza como puedas” en el cumple de Carmen, nuestra amistad ha “despegado” definitivamente. Es un lujo encontrar tanta alegría, disponibilidad, inteligencia y amabilidad en la misma persona. ¡Eres fenomenal, amigo mío!

Como no agradecerle al vasco, Jon, que adora la palabra “Miami” pronunciada por un colega que solo él sabe quién es... :D Gracias por las risas en el ISOE2013 de Córcega y todas las demás.

Agradezco enormemente a los colaboradores del CNRS-Thales, Javier Villegas y Juan Trastoy, por su *input* y discusiones para la realización del experimento de *pinning* de vórtices en YBCO.

Grazie a Francesco Giazotto ed Elia Strambini, del Laboratorio NEST di Pisa, per avermi accolto in un modo esemplare durante una lunga settimana di misure (peraltro fantastiche!) a settembre del 2014.

Grazie a TUTTI i miei amici che mi sono stati sempre vicino: Andrea, per la tua amicizia VERA e presenza continua; Maurizio, Annamaria, Patrizia, Nino, Gianna, Alessandro, Daniela e Marcello per essere stati sempre fantastici con me, e per avermi sostenuto in maniera esemplare; Simone, amico e quasi parente, che anche se in parallelo, ha vissuto e condiviso con me l'esperienza meravigliosa di Madrid.

Infine, grazie a Francesco Rossella per il suo appoggio, la sua comprensione, la sua positività e per avermi dato l'opportunità, per me preziosissima, di poter lavorare nella mia amata terra... in un posto fantastico come il laboratorio NEST, in una regione meravigliosa (la Toscana).

Introducción

1. Motivación y Objetivos

Los óxidos de metales de transición (TMOs) constituyen una amplia familia de materiales que exhibe propiedades interesantes y en la que es posible encontrar casi cualquier de fase sólida: superconductividad, ferromagnetismo, ferroelectricidad, multiferroicidad, fases aislantes, semiconductoras, etc., lo que hace que estos materiales sean los candidatos ideales para futuras aplicaciones en la electrónica y espintrónica de óxidos [1,2]. Una importante característica de estos compuestos es la existencia de una competición entre distintas la interacciones que dan lugar a diagramas de fases muy variados [3]. La complejidad intrínseca de los TMOs es una consecuencia directa de interacción entre varios grados de libertad presentes simultáneamente en estos materiales (transferencia de carga, espín, efectos de polaridad, red cristalina, etc.). La energía de los distintos estados fundamentales, al tratarse de *sistemas electrónicos fuertemente correlacionados*, puede ser comparable; esto hace que con pequeñas perturbaciones a nivel

atómico, de la estructura, composición o estado electrónico puedan producirse efectos macroscópicos extraordinariamente intensos [4–6].

La posibilidad de generar superredes epitaxiales crecidas alternando diferentes materiales con propiedades distintas (e incluso antagónicas) constituye una condición ideal para el diseño de materiales artificiales con nuevas funcionalidades. En las últimas dos décadas, los avances producidos en las técnicas de crecimiento de heteroestructuras epitaxiales de óxidos complejos en forma de películas delgadas han permitido lograr interfases entre los materiales atómicamente abruptas y con una elevada coherencia y calidad cristalina.

Aunque por una parte se haya logrado un control vertical en escala atómica de estos materiales, por otra parte, lo mismo no se puede afirmar en relación a su confinamiento lateral, que permita la realización de estructuras 1D y 0D. La elevada dureza, la alta temperatura de crecimiento y la química compleja de estos materiales de hecho convierte el diseño y fabricación de nanodispositivos basados en óxidos de metales de transición en un gran desafío. Uno de los mayores propósitos de esta tesis doctoral es intentar reducir este *gap* tecnológico. En particular, el diseño, la ingenierización, desarrollo y la caracterización de nuevas generaciones de dispositivos espintrónicos híbridos orgánico/óxido y nanodispositivos planares superconductor/ferromagnéticos representan algunos de los objetivos más ambiciosos. La importancia de la nanoestructuración en general se debe a la posibilidad que esta ofrece de investigar los fenómenos que regulan la física de los materiales cuando sus dimensiones se reducen hasta tamaños que son comparables con las escalas de longitudes características, específicas de los fenómenos físicos objeto de estudio.

El presente trabajo se organiza de la siguiente manera:

- El **Capítulo 1** contiene una breve introducción sobre la física de las interfases entre óxidos complejos y su relevancia en la física del estado sólido actual. También se introducen dos de los materiales más utilizados en los experimentos reportados en esta tesis: el YBCO y las manganitas de LCMO y LSMO.
- En el **Capítulo 2** se explican en detalle todas las técnicas experimentales utilizadas para la fabricación y caracterización de las muestras.

- En el **Capítulo 3** se resumen las técnicas generales de micro y nanofabricación desarrolladas para la fabricación de nanoestructuras basadas en óxidos complejos.
- En el **Capítulo 4** se discuten los resultados procedentes de la realización de dispositivos híbridos orgánico/óxido basados en heteroestructuras planares de manganita/grafeno y se propone un posible escenario físico que puede dar lugar a los efectos memristivos encontrados en este sistema.
- En el **Capítulo 5** se presentan diversos experimentos en heteroestructuras de YBCO/nanodots de manganita en los que se ha encontrado la presencia del fenómeno de anclaje de vórtices (*pinning*) que es explicado en términos de efecto de proximidad procedente de la interacción entre el magnetismo de los nanodots y la superconductividad del YBCO.
- En el **Capítulo 6** se describe el diseño y la caracterización de una nueva clase uniones túnel híbridas memristivas, basadas en sándwiches de manganita/óxido de grafeno/níquel (LSMO/GO/Ni), que, por efecto del fenómeno de filtrado de espín en la interfase GO/Ni, da lugar a una inversión del signo de la magnetorresistencia túnel (TMR) y a un $TMR > 0$ colosal, modulable de forma continua mediante la aplicación de un campo eléctrico externo.
- En el **Capítulo 7** se muestran los resultados de un experimento diseñado para la detección de efectos de proximidad de largo alcance en nanodispositivos planares basados en YBCO/LCMO.
- Por último, en el **Capítulo 8**, se resumen los principales resultados y aportaciones de este trabajo de tesis.

1.1 Propiedades de Interfase entre Óxidos de Complejos

La combinación de óxidos de metales de transición con propiedades muy distintas, en forma de heteroestructuras de elevada calidad, constituyen un escenario ideal para la observación de efectos físicos novedosos de interfase entre estos materiales [7–9]. A diferencia que en el caso de materiales semiconductores convencionales, en los que los electrones atraviesan red cristalina sin apenas interactuar con los demás portadores, el comportamiento de los electrones en los óxidos correlacionados no se puede describir en

términos de modelos de bandas de un único electrón. Esto se debe a que en un sistema electrónico fuertemente correlacionado, cada electrón presente está sujeto a interacciones coulombianas no apantalladas con sus vecinos [10]. Por lo tanto, no resulta posible predecir correctamente los estados físicos, a partir de las teorías convencionales. Un ejemplo representativo es el caso de los *aislantes de Mott*, en los que los modelos predictivos describen un comportamiento de tipo metálico mientras que en realidad el material exhibe propiedades aislantes [11]. Este fenómeno ocurre cuando la interacción de *Coulomb* de tipo repulsivo entre los electrones es suficientemente intensa como para permitir la formación de un *gap* ancho de energía.

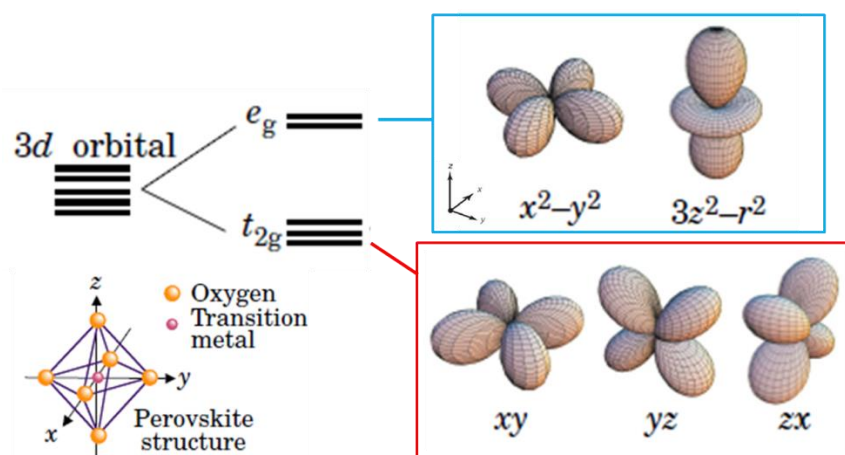


Figura 1.1 – Esquemas que muestran la separación inducida por el campo cristalino de coordinación octaédrico de los cinco orbitales $3d$ degenerados, dando lugar a la formación de orbitales e_g (de energía más alta) y t_{2g} (de energía más baja). Abajo a la izquierda: ilustración esquemática de una estructura cristalina de tipo *perovskita*. Imagen adaptada de [12].

Muchos de los óxidos de metales de transición presentan una estructura cristalina de tipo *perovskita* (fig. 1.1), en la que seis iones de O^{2-} (●) en configuración octaédrica rodean un ión de TMOs (●) que se encuentra colocado en el baricentro de la configuración. Esta disposición da lugar a campos cristalinos que eliminan parcialmente la degeneración de los cinco niveles de los orbitales d del óxido de metal de transición (fig. 1.1). Como resultado, los cinco niveles d de partida se separan en dos grupos de orbitales denominados e_g (de más alta energía) y t_{2g} (de energía inferior a la de los d de partida). Los orbitales e_g , representados en el recuadro azul en la fig. 1.1, están doblemente degenerados y poseen

funciones de onda que apuntan hacia los iones oxígeno ($d_{x^2-y^2}$ y $d_{3z^2-r^2}$) mientras que los t_{2g} (fig. 1.1, recuadro en rojo), cuya degeneración es triple, son orbitales (d_{zx} , d_{xy} y d_{yz}) con funciones de onda que se extienden entre los O^2 . Entre los orbitales e_g y t_{2g} existe un *gap* de energía que proporciona al solido un grado de libertad añadido [3,13].

Las propiedades físicas de las interfases entre los óxidos de metales de transición generalmente se ven modificadas por la presencia de efectos de reconstrucciones, en escalas atómicas, de estados de carga, espín y orbitales.

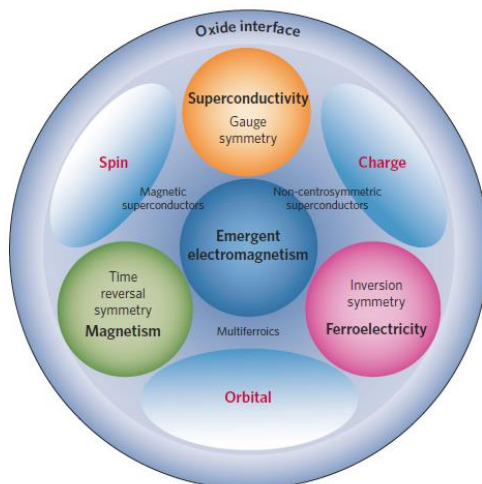


Figura 1.2 – Diagrama que ilustra las la simetría de los grados de libertad de los sistemas electrónicos fuertemente correlacionados que se pueden conseguir en las interfases entre los TMOs. Imagen adaptada de [9].

El diagrama en fig. 1.2 ofrece una panorámica de los posibles escenarios que se pueden obtener mediante el diseño oportuno de interfases de TMOs. A continuación se comentan dos de los ejemplos más representativos de sistemas artificiales de TMOs.

1.1.1. Fuga de Carga en LTO/STO

En 2002 *Ohtomo* y colaboradores, encontraron un importante efecto de redistribución de la carga en la interfase en heteroestructuras de $LaTiO_3/SrTiO_3$

(LTO/STO) [14]. A pesar de ser ambos materiales aislantes (LTO, aislante de *Mott* y STO, aislante de banda) el sistema muestra un comportamiento metálico. Este fenómeno es explicable en términos de una *fuga de carga* como consecuencia de la presencia, en la interfase entre los dos materiales, de titanios cuyo estado de oxidación es de 3+ en el STO y 4+ en el LTO.

1.1.2. Sistema LAO/STO

Uno de los ejemplos más sorprendentes e investigados de la física de las heteroestructuras epitaxiales basadas en TMOs es el representado por el sistema de $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LAO/STO). Ambos son aislantes de bandas, sin embargo, en la interfase entre los dos materiales se genera una ruptura de la simetría que da lugar a la formación de un gas bidimensional de electrones (*2-DEG*), en la interfase, cuyo grado de confinamiento es función de la temperatura [14–16]. El sistema artificial presenta propiedades metálicas [17,18], superconductoras [19,20] o incluso ferromagnéticas [16,21]. La heteroestructura epitaxial, vista a lo largo de la dirección *c* de crecimiento, presenta en el STO planos nominalmente neutros de SrO y TiO y planos cargados de $(\text{LaO})^+$ y $(\text{AlO}_2)^-$ en el LAO. El resultado de interfases abruptas entre los materiales es, por tanto, la formación de una discontinuidad polar. Para evitar una divergencia de la energía electrostática, que conduce a la que se denomina *catástrofe polar*, el sistema reacciona repentinamente operando una reconstrucción electrónica que da lugar a una capa conductora en la interfase como resultado del efecto del dopado de los átomos de Ti. Este resultado es objeto de gran interés tanto desde el punto de vista fundamental como aplicado.

2. Superconductores de Alta Temperatura (HTS): el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Desde su descubrimiento, ocurrido en 1911 por obra de *K. Onnes* [22], la superconductividad ha sido objeto de intenso estudio que ha llevado a desarrollo de nuevas ideas en diferentes ámbitos de la ciencia y tecnología (materia condensada, medicina, etc.).

En 1986, *Bednorz* y *Müller* encontraron una transición superconductor, con una T_C superior a 30 K, en un cuprato de Ba-La-Cu-O con estructura cristalina de tipo *perovskita* [23]. Tan solo un año después, *M. K. Wu* y colaboradores sorprendieron aún más la comunidad científica presentando un nuevo cuprato HTS, el Y-Ba-Cu-O, de composición similar al primero, pero que muestra una temperatura crítica $T_C=93$ K, superior a la temperatura de ebullición del nitrógeno (77 K) [24]. El descubrimiento de esta nueva clase de superconductores de alta temperatura (o HTS) de *Tipo II* [25], debido a la imposibilidad de ser explicados a través de la teoría BCS (*Bardeen-Cooper-Shrieffer*) [26], sigue siendo a día de hoy uno de los mayores temas de debate respecto a su interpretación microscópica. Por otra parte, la posibilidad de lograr el estado superconductor utilizando el nitrógeno líquido, más barato y sencillo de manejar que el helio, hace que estos compuestos sean los candidatos ideales para algunas aplicaciones específicas en el campo tecnológico (líneas de potencia, magnetómetros de elevada sensibilidad, trenes de levitación magnética, potentes imanes para uso médicos y científicos, etc.).

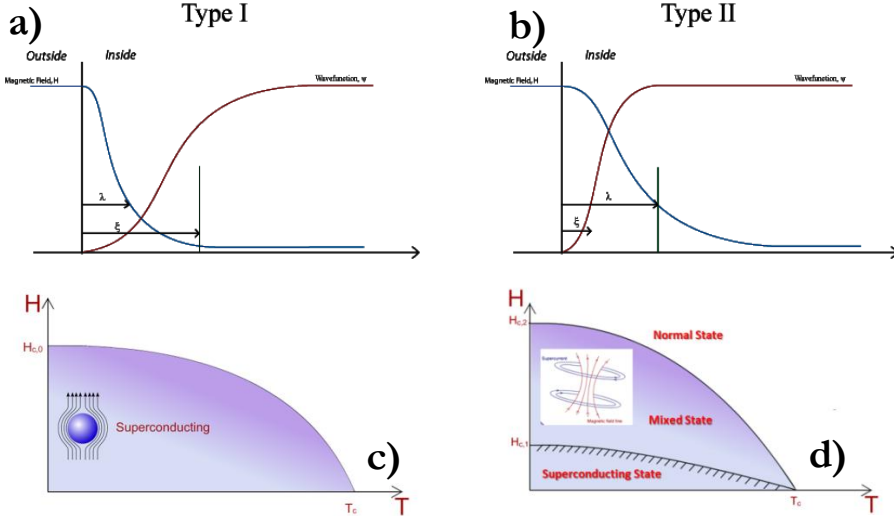
2.1 Superconductores de Tipo I y II en un campo Magnético

Dos décadas después del descubrimiento de la superconductividad, *Meissner* y *Ochsenfeld*, mediante la aplicación de campos magnéticos externos, demostraron que, a diferencia de los conductores ideales, los superconductores se comportan como materiales diamagnéticos perfectos [25]. Es decir, cuando al superconductor se le aplica un campo magnético externo, este reacciona generando supercorrientes de apantallamiento que inducen un campo magnético igual y opuesto, capaz de restablecer la neutralidad de campo en el interior del material ($B=0$), hasta valores de campo magnético externo inferiores a un campo crítico H_C . Por encima del valor crítico H_C , el campo externo destruye la superconductividad y el sistema pasa al estado normal, mediante una transición de fase. La primera teoría (fenomenológica) del efecto *Meissner*, desarrollada por los hermanos *Heinz* y *Fritz London* [25] muestra como el campo magnético está sujeto a un apantallamiento de tipo exponencial hacia el interior del superconductor, con longitudes características que dependen del propio material. A principio de los años 50, *Ginzburg* y *Landau* formularon una generalización de la teoría de *London* utilizando como base el formalismo de las transiciones de fase de segundo orden, previamente desarrollado por *Landau* [25].

Introduciendo un parámetro de orden complejo ψ (*pseudo-función de onda*) en el formalismo de *Landau* es posible obtener una descripción acorde a las observaciones. A partir del parámetro de orden es posible escribir la densidad de electrones superconductores como $n_s = |\psi|^2$. El desarrollo de la teoría (véase la ref. [25]) prevé la introducción de dos importantes longitudes características: la longitud de coherencia ξ y la longitud de penetración λ :

$$\begin{cases} \xi(T) \propto (1 - T/T_c)^{-1/2} \\ \lambda(T) \propto (1 - T/T_c)^{-1/2} \end{cases}$$

ξ define la variación espacial del parámetro de orden ψ mientras que λ representa la escala de distancias en la que el campo magnético y las corrientes de apantallamiento varían dentro del superconductor. Ambas longitudes muestran la misma dependencia en función de la temperatura y divergen cuando $T \rightarrow T_c$.



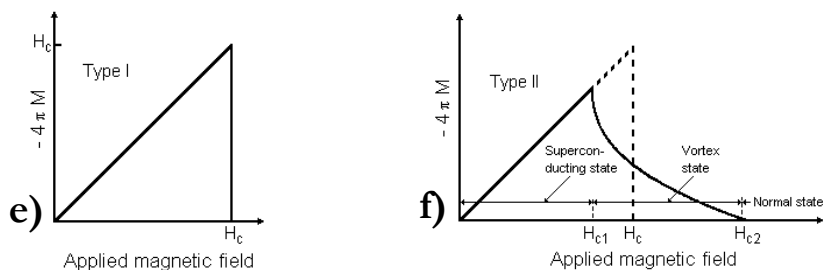


Figura 1.3 – Principales características de los superconductores (S) de *Tipo I* y *II*. **a,b**) Esquema de la variación del campo magnético y de la densidad de pares de *Cooper* n_s en la frontera entre la fase normal y la superconductora. Los valores de λ/ξ inferiores a $1/\sqrt{2}$ corresponden al S de *Tipo I* mientras que valores mayores definen el estado S de *Tipo II*. **c,e**) Diagrama de fases y característica de imanación-campo magnético aplicado que muestran la expulsión completa del campo externo (fase *Meissner*) por parte de un S de *Tipo I*, por debajo de la T_c y del campo crítico H_c . **d,f**) Características de un S de *Tipo II* análogas a c) y e) en las que se observa un comportamiento de S de *Tipo I* hasta el campo crítico H_{c1} . El resultado del incremento del campo externo por encima de H_{c1} da lugar a la formación de un estado de vórtices (estado mixto). Por $H > H_{c2}$ el sistema recupera su estado normal. Imagen adaptada de [27].

A partir de la comparación de estas dos magnitudes es posible establecer una clasificación de la tipología de los diferentes superconductores. Para ello la teoría introduce una nueva magnitud, denominada *parámetro de Ginzburg-Landau*, definido como:

$$k = \frac{\xi(T)}{\lambda(T)}$$

El parámetro k es específico de cada material y determina el comportamiento del superconductor en presencia de un campo magnético externo.

Por valores de $k < 1/\sqrt{2}$ el superconductor se clasifica de *Tipo I* (*Meissner*). Esto significa que el material se comporta como un diamagnético perfecto hasta valores de $H < H_c$ (las supercorrientes decaen exponencialmente en el interior de material, en escalas del orden de λ). Por encima de $H > H_c$ el material vuelve a su estado normal (véase la fig. 1.3)

En la situación opuesta, cuando el parámetro $k > 1/\sqrt{2}$, el superconductor se define de *Tipo II*. En este caso, el balance energético es a favor de la completa expulsión del campo magnético externo hasta valores de campo $H < H_{c1}$, mientras que admite una penetración parcial del campo magnético (*fase mixta*) cuando $H_{c1} \leq H \leq H_{c2}$. En este estado, que se define *fase mixta*, el campo magnético penetra en forma de *cuantos de flujo*

magnético (fluxones, Φ_0), que dan lugar a la creación de vórtices superconductores dentro del material. Finalmente, cuando la intensidad del campo externo aplicado supera un segundo campo crítico, denominado H_{c2} , el material recupera su estado normal (*fig. 1.3*).

Los vórtices superconductores que caracterizan la fase mixta de un superconductor de *Tipo II*, bajo la aplicación de una corriente eléctrica en la muestra, tienen la capacidad de moverse generando una disipación energía (estado resistivo). Tanto la dinámica de este proceso como otras de las propiedades más relevantes de la fase mixta serán ampliamente discutidas en el *capítulo 5* de este manuscrito.

Es importante notar que aunque los superconductores en general suelen ser clasificados en dos categorías, *Tipo I* y *II*, en realidad se han descubiertos pruebas de la existencia de una clase intermedia de superconductores que se caracteriza por la coexistencia en el mismo material de ambos comportamientos (*Tipo I* y *II*). Esta nueva fase superconductora, denominada *Tipo 1.5*, encontrada en monocristales de MgB_2 [28], probablemente se debe a la existencia de dos parámetros de orden superconductores distintos, casi totalmente independientes entre ellos, que dan lugar a novedosos efectos generados por interacciones de largo alcance atractivas y a la vez repulsivas (sobre distancias pequeñas) entre los vórtices.

2.2 El Cuprato de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Con el descubrimiento de la familia de cupratos superconductores [23], el panorama de la física de los superconductores ha experimentado un cambio radical. Estos novedosos compuestos exhiben T_C desde 35 hasta 160 K ($HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ bajo 30 GPa de presión): hasta dos órdenes de magnitud mayores que en los superconductores convencionales (*fig. 1.4*).

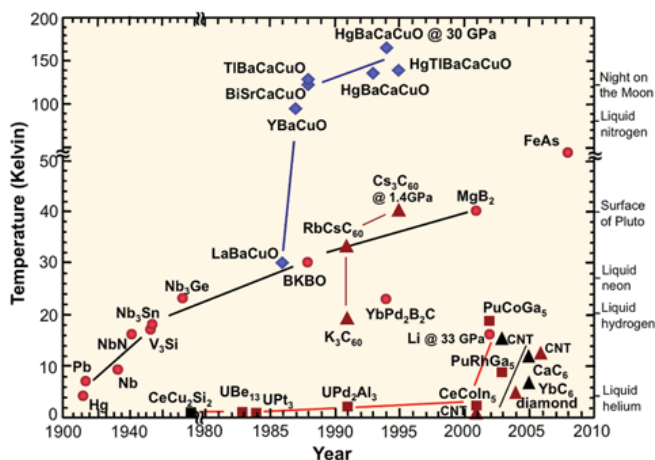


Figura 1.4 – Diagrama que muestra el incremento de la temperatura crítica de las distintas familias de superconductores, en función del año de descubrimiento. En particular, es posible comparar importante incremento registrado en la familia de los cupratos (♦) frente a las otras.

Los HTS, además, representan sistemas de portadores fuertemente correlacionados que por sus propiedades intrínsecas muestran comportamientos inusuales y diagramas de fases complejos. La superconductividad en los cupratos depende sensiblemente del nivel de dopado con huecos presente en los planos de CuO_2 , que permite la identificación de nuevas fases mostradas en *fig. 1.5*.

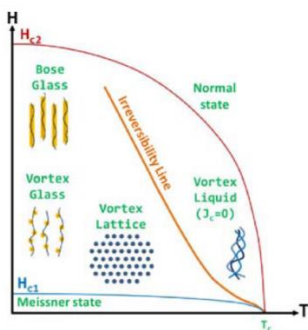


Figura 1.5 – Esquema del diagrama de fase *Campo magnético-Temperatura* de los cupratos HTS para campos magnéticos aplicados perpendicularmente a los planos CuO_2 .

Generalmente, la gran parte de las fases presentes en el diagrama mostrado por los cupratos se debe a las interacciones entre los vórtices superconductores y los defectos presentes en la estructura cristalina del material [29]. Para temperaturas suficientemente

por debajo de la T_C el sistema muestra una fase de solido de vórtices fuertemente ordenada, conocida como red de *Abrikosov* [30] (*fig. 1.5*, zona azul). La presencia de pequeños defectos a nivel atómico como vacantes de oxígeno o impurezas intersticiales pueden actuar como centro de anclaje para los vórtices capaces de inducir cambios en el estado de *Abrikosov* que finalmente genera una fase conocida como *vidrio de vórtices*. La fase de *líquido de vórtices* (*fig. 1.5*, zona amarilla) es el resultado de una transición de fase del primer orden (debida a las fluctuaciones térmicas del sistema) que ocurre para temperaturas próximas a la T_C que dependen del campo magnético aplicado. Las interacciones de corto alcance que caracterizan esta fase, permiten a los vórtices libertad de movimiento.

2.2.1. Estructura Cristalina

Las propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales del cuprato de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ son fuertemente dependientes de la variación de contenido de oxígeno presente en su red cristalina ($0 \leq \delta \leq 1$). En primera aproximación, la estructura cristalina de este material es de triple *perovskita*, un parámetro de red c que es aproximadamente tres veces mayor que los parámetros a y b . El valor de δ define la estructura del YBCO como sigue:

- **$\delta = 0$:** Estructura *perovskita* ortorrómbica con oxigenación máxima (*fig. 1.6a*). En esta configuración de la red del YBCO se caracteriza por la presencia de dos subestructuras que dan lugar a cadenas de Cu-O dadas por los cobres Cu1 y oxígenos O1 (*fig. 1.6a*), mientras que los átomos Cu2, O2 y O3 contribuyen a la formación de los planos de Cu-O (responsables del estado superconductor de alta temperatura).
- **$\delta = 1$:** Estructura de tipo tetragonal (*fig. 1.6b*) caracterizada por la ausencia del oxígeno O1 en la estructura y la igualdad de los parámetros de red planares ($a=b$).
- **$\delta = 0.6$:** Esta configuración intermedia de oxigenación parcial de la red cristalina está caracterizada por una ocupación aleatoria de la posición correspondiente a los oxígenos O1, cerca de los Cu1, en la *fig. 1.6*. A temperatura ambiente los átomos de oxígenos tienden a formar cadenas a lo largo del eje b provocando una transición estructural que pasa de tetragonal a ortorrómbica, cuyos parámetros de red son: $a=3.823 \text{ \AA}$, $b=3.866 \text{ \AA}$ y $c=11.676 \text{ \AA}$.

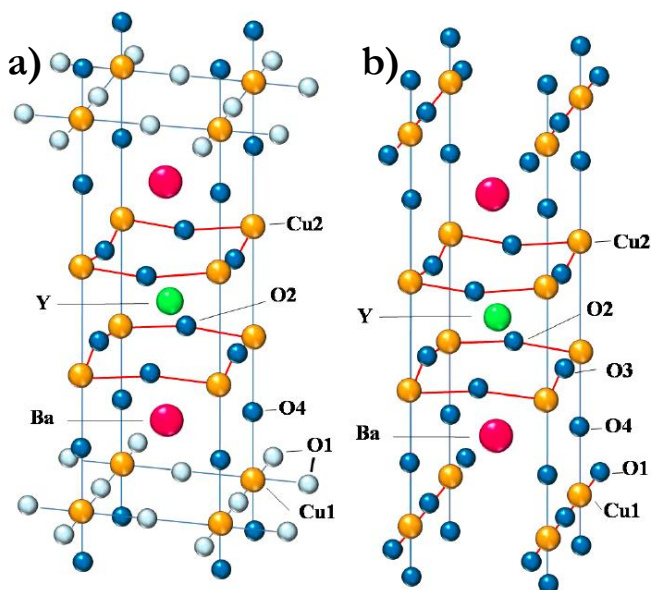


Figura 1.6 – Esquemas ilustrativos de las celdas unidad del YBCO en función de la concentración de oxígeno de la red. *a)* Representación del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Las esferas en blanco representan las vacantes de oxígeno en la red cristalina. *b)* Estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. La incorporación de una pequeña fracción de vacantes de oxígeno en la red del YBCO permite alcanzar el valor de T_C máxima para este cuprato. Imagen adaptada de [31].

2.2.2. Simetría del Parámetro de Orden, Anisotropía y Diagrama de Fases

El YBCO presenta un fuerte confinamiento de carga en los planos de CuO_2 , que están separados entre sí por capas iónicas (de bloqueo) que contribuyen a este confinamiento. Aunque cada sitio de Cu disponga de un electrón (o hueco), debido a la fuerte interacción coulombiana presente en el material, cada plano de CuO_2 resulta ser aislante. Este comportamiento es típico del estado aislante de *Mott* en el que todos los electrones de conducción se encuentran “atados” a cada sitio atómico. El estado superconductor se manifiesta solo cuando la presencia de huecos que proceden de las capas iónicas de bloqueo pueden llegar a dopar los planos de CuO_2 . De esta manera se consigue una alteración del número de electrones de conducción, promoviendo una transición del estado de *Mott*.

La simetría del parámetro de orden de diferentes cupratos es de *onda-d* (*d-wave*, $d_{x^2-y^2}$), visible en *fig. 1.7* [32]. Experimentos en anillos de dos uniones basadas en YBCO-Nb demostraron que si existe una componente mixta imaginaria de la simetría mixta ($d_{x^2-y^2} + id_{xy}$), esta tiene que ser pequeña [33].

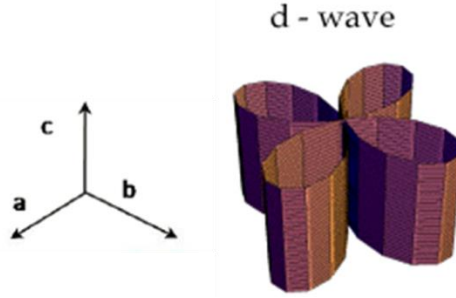


Figura 1.7 – Representación de la simetría de *onda-d* del *gap* superconductor. Adaptada de [34].

Los superconductores de *Tipo II* son materiales que presentan valores significativamente grandes de anisotropía k . En particular, en los cupratos, que representan una clase de compuestos caracterizados por valores elevados de longitud de penetración λ junto con longitudes de coherencia limitadas (ξ), la anisotropía alcanza valores enormes ($k_{YBCO}=100$). Dado que la estructura de los vórtices superconductores en el estado mixto depende de la dirección de aplicación del campo magnético externo con respecto a los ejes cristalinos del material, resulta imprescindible definir diferentes longitudes características del sistema. $\xi_{a,b}$ y ξ_c definen, respectivamente, el radio de los vórtices yacientes en el plano $a-b$ y a lo largo de la dirección c (*fig. 1.8*). En la misma figura son visibles las $\lambda_{a,b}$ y λ_c , que describen la geometría de las supercorrientes que circulan alrededor del eje del vórtice respectivamente en el plano $a-b$ y en la dirección c .

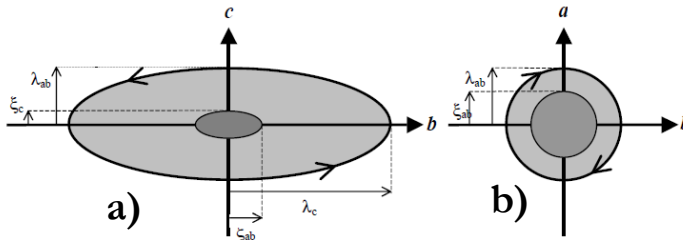


Figura 1.8 – Representación esquemática de los parámetros característicos del vórtice superconductor en el YBCO. **a)** Vórtice paralelo al eje c . **b)** Vórtice yacente en el plano a - b . Imagen adaptada de [25].

Los valores de los parámetros, para $T=0$ K (referencia [35,36]), se resumen a continuación:

- Plano a - b : $\lambda_{a,b}=135$ nm, $\xi_{a,b}=1.6$ nm
- Dirección c : $\lambda_c=894$ nm, $\xi_c=0.24$ nm

Las relaciones aproximadas de las longitudes características, por lo tanto, son: $\xi_{a,b} \approx 5 \cdot \xi_c$, $\lambda_c \approx 5 \cdot \lambda_{a,b}$ y $\lambda_{a,b} \approx 100 \cdot \xi_c$.

Además de su anisotropía, la estructura por capas del YBCO (y en general de los HTS), resulta ser determinante para la estructura de los vórtices en el material. Si la longitud de coherencia es significativamente mayor que la distancia interplanar de la red, la descripción tridimensional del vórtice homogéneo es la correcta. Esta configuración se verifica cerca de la T_C debido a la divergencia de ξ para $T \rightarrow T_C$. Sin embargo, para temperaturas más bajas ξ_c alcanza valores inferiores a la distancia entre los planos cristalinos. Esto implica que planos de CuO_2 empiezan a verse desacoplados y por tanto el superconductor es imaginable como una multicapa de planos superconductores independientes. La condición de desacoplo genera necesariamente un cambio en la descripción del estado de vórtices, que se encuentran localizados en planos superconductores. Esta nueva configuración da lugar a matrices de vórtices de tipo *pancake* [37], que interaccionan débilmente entre los primeros vecinos y que se encuentran confinados en los planos de CuO_2 [38].

En el campo de los cupratos superconductores existe un diagrama de fase, del LSCO, que se considera universal incluso para resto de los HTS [39,40] (*fig. 1.9*).

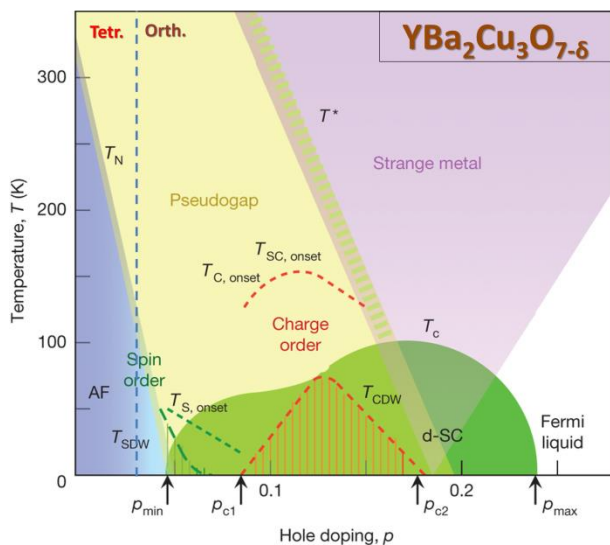


Figura 1.9 – Representación esquemática del diagrama de fase Temperatura frente a Dopado de huecos del YBCO. Imagen adaptada de [39,40].

Considerando el cuprato de YBCO sin dopar, los planos de CuO_2 poseen un número impar de electrones, lo que, según la teoría de bandas estándar, debería dar lugar a un estado metálico del material. Sin embargo el cuprato presenta un comportamiento aislante, con un *gap* elevado. Esto se debe a que los planos de cobre-oxígeno del YBCO se encuentran en el estado de aislantes de *Mott* ($p=0$, *fig. 1.9*). La interacción antiferromagnética mostrada por los espines contiguos de la red (por un dopado nulo o limitado de huecos) es una consecuencia del ahorro energético por parte del sistema. Esta configuración, de hecho, admite las posibles fluctuaciones de *tunneling* del sistema que por un alineamiento paralelo de los espines se verían bloqueadas por efecto del principio de Pauli.

Entre las regiones más importantes del diagrama de fase mostrado en *fig. 1.9*, se observa la del *pseudo-gap*. El nombre *pseudo-gap* indica un estado que, a diferencia de la fase superconductor, exhibe un *gap* energético solo en algunas de sus propiedades. Esta fase, que aparece por un dopado de huecos inferior a $p < 0.16$ y temperaturas superiores a T_C y T_N , muestra significativas desviaciones del líquido de *Fermi* y se considera como precursor del estado superconductor con correlaciones locales, sin coherencia de largo alcance. Por ejemplo, en experimentos basados en medidas de ARPES se ha demostrado que el *pseudo-gap* posee una simetría intrínseca en *onda-d* que se conecta a la exhibida por el *gap* superconductor [41–43].

3. Manganitas de Magnetoresistencia Colosal

Las manganitas constituyen una subcategoría de la familia de los TMOs, caracterizados por ser parte integrante de la familia de los sistemas electrónicos fuertemente correlacionados. El fuerte acoplamiento entre los diferentes grados de libertad del sistema (carga, spin, parámetro de red, nivel de dopado, etc.) producen una amplia variedad de fases. Los electrones d asociados a los iones de metales de transición experimentan simultáneamente una interacción debida a la intensa fuerza de repulsión coulombiana, que tiende a localizar cada electrón en la proximidad de su propio átomo en cada sitio de la red cristalina, y una hibridación con los estados de orbitales p del oxígeno, que tienden a deslocalizar los electrones [12]. Las propiedades de esta clase de compuestos son por lo tanto fuertemente dependientes del dopaje y del desorden intrínseco del sistema, como es demostrado por el gran número de fases, observable en los diagramas de fase correspondientes.

3.1 Formula de las manganitas y primeras investigaciones

La fórmula general que caracteriza las manganitas es $R_{1-x}B_x\text{MnO}_3$, donde R indica la especie de catión trivalente que pertenece a la familia de tierras raras y B es el catión divalente alcalino; los óxidos de valencia mixta pueden entonces considerarse como mezclas en el estado sólido de estas especies químicas.

Los compuestos más usados para la realización de este trabajo son las manganitas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO). Los estados de valencia correspondientes a estos materiales son respectivamente $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ y $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ para el LCMO y $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ y $\text{Sr}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ para el LSMO.

En el 1950, *Jonker y van Santen* fueron pioneros en la investigación de las propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales de las manganitas, estudiando el compuesto de $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ en forma policristalina [44,45]. En estas primeras investigaciones, los autores recogieron algunos de los resultados más relevantes acerca de las implicaciones producidas por la mezcla de los dos estados de valencia del manganeso Mn^{3+} y Mn^{4+} y sobre los efectos del estado magnético/conductor de la muestra analizada. Midiendo la temperatura de *Curie* (que coincide con la transición metal-aislante) y la

1 imanación de saturación de diferentes compuestos, *Jonker* y *van Santen* lograron poner en evidencia la importancia del papel jugado por el contenido de oxígeno y los efectos de dopado del manganeso y fueron capaces de establecer la correlación existente entre y el estado ferromagnético/conductor presente en las manganitas. En 1954, estudiando el compuesto de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, *Volger* fue el primero en demostrar la existencia de picos de magnetorresistencia negativa para temperaturas próximas de la T_{Curie} [46], comportamiento típico de las manganitas.

3.2 Magnetorresistencia Colosal (CMR)

La magnetorresistencia (MR) se define como el cambio relativo de resistencia de la muestra debido a la aplicación de un campo magnético externo:

$$MR = \frac{R_{H \neq 0} - R_{H=0}}{R_{H=0}}$$

Las medidas de MR realizadas por *Volger* en la manganita de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ evidenciaron cambios de resistencia de tan solo un 10% [46]. Con toda probabilidad, estos valores limitados de MR se deben a la naturaleza policristalina y en definitiva a la baja calidad de las muestras objeto de estudio. El interés en las manganitas desapareció hasta los años 90. El considerable avance logrado en las técnicas de crecimiento de películas delgadas llevó a *Jin* y sus colaboradores al descubrimiento, en el 1994, de un efecto magnetorresistivo del 127000% ($T=77$ K), en películas de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ crecidas sobre sustratos de LaAlO_3 [47]. A este efecto se le dio el nombre de *magnetorresistencia colosal* (CMR). Este novedoso “ingrediente” junto con el reciente descubrimiento de los HTS y la posibilidad de crecer heteroestructuras de elevada calidad de posibles combinaciones de estos materiales, ha dado lugar a un renovado interés por parte de la comunidad científica hacia los óxidos complejos.

3.3 Diagramas de Fases de las Manganitas

Dentro del amplio panorama de las manganitas, uno de los hitos para la comprensión de estos sistemas complejos es representado por la investigación de *Wollan y Koehler*, en 1955 [48]. Los autores, mediante la técnica de difracción de neutrones empleada para el estudio de la manganita de LCMO, mostraron la existencia de una gran e inesperada variedad de fases (incluso de orden de carga y orbital) y diferentes estructuras magnéticas, en función del porcentaje de dopado (con huecos) del sistema (*fig. 1.10a*).

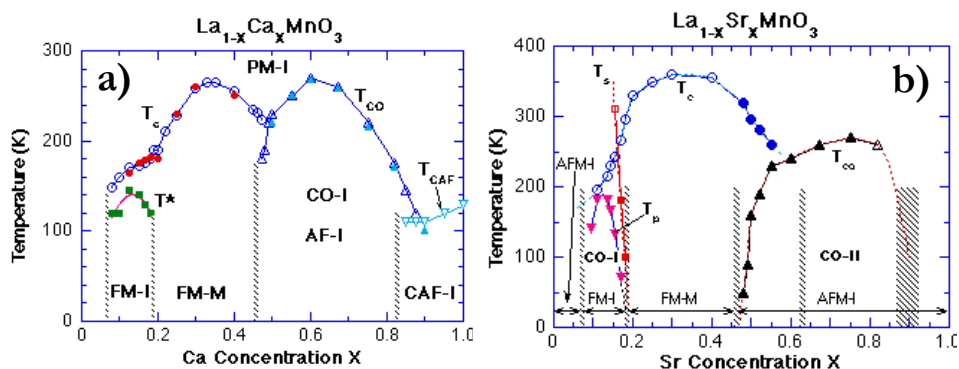


Figura 1.10 – Diagramas de fases e función del dopado con huecos para las manganitas de: *a)* LCMO; *b)* LSMO. Graficas adaptadas de [49,50].

De forma análoga y en época más reciente se determinaron las propiedades de la manganita de LSMO [50–52] cuyo diagrama de fases es visible en la *fig. 1.10b*. La presencia de numerosas fases es una consecuencia de las fuertes correlaciones entre la estructura cristalina y la fracción de Mn^{3+} y Mn^{4+} . Directamente de los diagramas de fases de *fig. 1.10* es posible determinar la temperatura de Curie de las manganitas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, que es respectivamente de 270°C y 360°C .

3.4 Estructura Cristalina y Distorsión *Jahn-Teller*

La estructura cristalina de las manganitas de LCMO y LSMO es de *perovskita* de simetría cubica [4,48]. Sin perder de generalidad, es posible tomar como referencia el cristal de LCMO ya que su estructura difiere únicamente en la presencia del catión de Ca

con respecto al Sr presente en el LSMO. La *fig. 1.11* muestra la estructura cristalina (ideal) donde los átomos de Mn ocupan los cuatro vértices del cubo mientras que los iones de tierras raras de La y Ca se colocan en el centro, siguiendo una distribución de tipo aleatorio a lo largo de todo el cristal que en cualquier caso respeta la estequiometría nominal del compuesto. El cristal presenta además una distribución ordenada de oxígenos que da lugar a la formación de estructuras octaédricas centradas en las posiciones ocupadas por los manganesos (MnO_6).

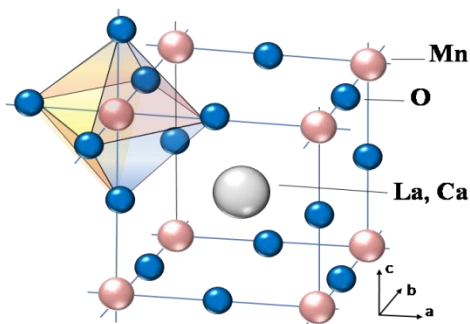


Figura 1.11 – Representación ilustrativa de la estructura cristalina ideal del LCMO.

La estructura cubica de *perovskita* presentada puede ser considerada más general; los cationes divalentes que pueden ocupar su centro pueden ser diferentes (Ca, Sr, Ba, Pb). Debido al distinto tamaño de los cationes, la estructura cubica experimenta una distorsión que puede causar una deformación de los octaedros de oxígeno o de su orientación relativa. Este fenómeno, que es conocido como *efecto Jahn-Teller* (JT), provoca un desdoblamiento de los niveles energéticos para minimizar la energía del sistema. La distorsión JT es causada por la inestabilidad electrónica correspondiente a los iones Mn^{3+} presentes en los octaedros asimétricos de MnO_6 . El átomo aislado de Mn, como se ha discutido al principio de este capítulo, presenta los cinco niveles $3d$ degenerados en energía que por efecto del campo cristalino (átomo de Mn en el cristal) se desdoblan en dos grupos de orbitales e_g y t_{2g} , de degeneración respectivamente de 2 y 3. El fenómeno de distorsión JT introduce una nueva eliminación parcial de la degeneración de los niveles dando lugar a un desdoblamiento de los e_g y t_{2g} . En particular, la separación entre los niveles e_g favorece la ocupación del $d_{3z^2-r^2}$ o del $d_{x^2-y^2}$ (*fig. 1.12*).

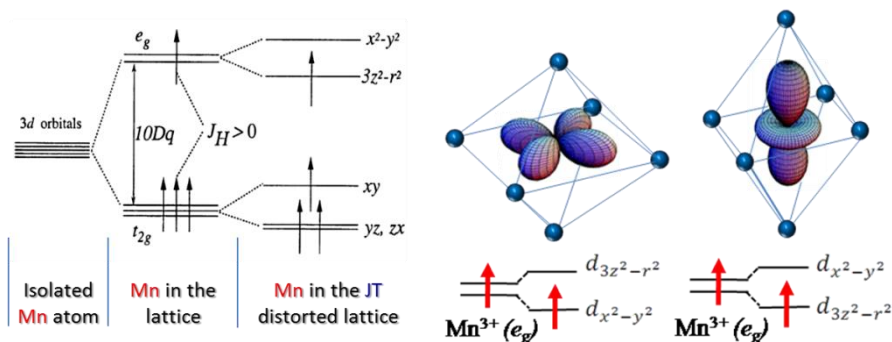


Figura 1.12 – *Izquierda*: esquema del desdoblamiento de los niveles 3d del ion de Mn por efecto del campo cristalino (e_g , t_{2g}) y de la distorsión JT. *Derecha*: representación esquemática que la deformación de los orbitales e_g ($d_{3z^2-r^2}$ y $d_{x^2-y^2}$) del Mn^{3+} y su ocupación. Imágenes adaptadas de [53].

Es importante notar que los octaedros vecinos comparten un ion de oxígeno. Esto implica que la distorsión JT puede tener implicaciones sobre un posible cambio de simetría debido a la rotación cooperativa de los octaedros de MnO_6 en el cristal. El resultado de este proceso es la modificación de las distancias entre los enlaces entre Mn-O que conduce a diferentes estructuras electrónicas para los estados e_g correspondientes al ion Mn^{3+} , como es visible en la *fig. 1.13*.

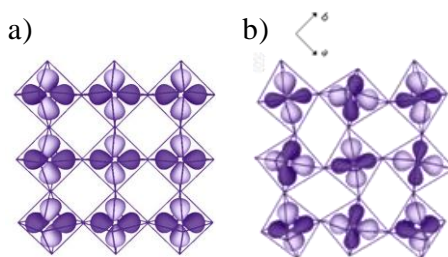


Figura 1.13 – *a)* Estructura de *perovskita* ideal (sin distorsiones). *b)* Rotación cooperativa de los octaedros inducida por efecto de la distorsión JT.

El $LaMnO_3$, que representa un compuesto extremo (sin dopar) del diagrama de fases, exhibe una estructura *perovskita* distorsionada en la que el nivel de *Fermi* se encuentra en el medio del *gap* entre los dos niveles e_g desdoblados por el efecto JT. El orden orbital en el plano x - y y el orden antiferromagnético a lo largo del eje z son el resultado de combinaciones lineales locales de los orbitales e_g que producen estados

estables $d_{3x^2-r^2} - d_{3y^2-r^2}$ que se alternan en cada posición de la red ocupada por un Mn (fig. 1.13).

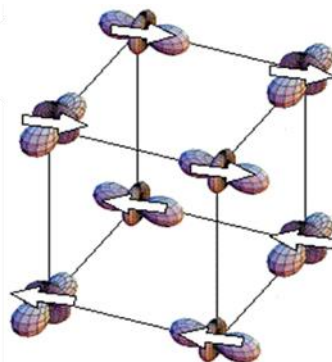


Figura 1.13 – Representación esquemática del orden orbital e_g prototípico del LaMnO_3 .

3.5 Interacción de Doble-Canje (*Double-Exchange*)

La incorporación en el compuesto de átomos dopantes (huecos) como el Ca o el Sr, da lugar a la introducción de una mezcla de iones de Mn^{3+} y Mn^{4+} que finalmente altera tanto el número de electrones presentes en la banda d como las distancias intra-atómicas y ángulos de enlace. El resultado de este proceso es una fuerte reducción de la distorsión octaédrica de JT que induce cambios enormes en el estado magnético y metálico del compuesto. Aumentando la cantidad de dopado de huecos hasta valores de $x=0.5$, la estructura cristalina se aproxima a una *perovskita* cubica estable [44] y el material muestra un comportamiento ferromagnético–metálico. Desde el punto de vista del fuerte acoplamiento interatómico de *Hund*, el comportamiento metálico se puede explicar en términos de interacción de *doble-canje*, introducido por Zener en el año 1951 [54]. El modelo considera el problema como un intercambio simultáneo, mediado por un ion de oxígeno, de dos electrones entre iones vecinos de Mn^{3+} y Mn^{4+} (véase la fig. 1.14). El acoplamiento de *Hund* impone que los espines de todos los electrones involucrados en el proceso de “salto” simultáneo sean paralelos, por tanto el modelo es capaz de explicar la presencia de la interacción ferromagnética en las manganitas.

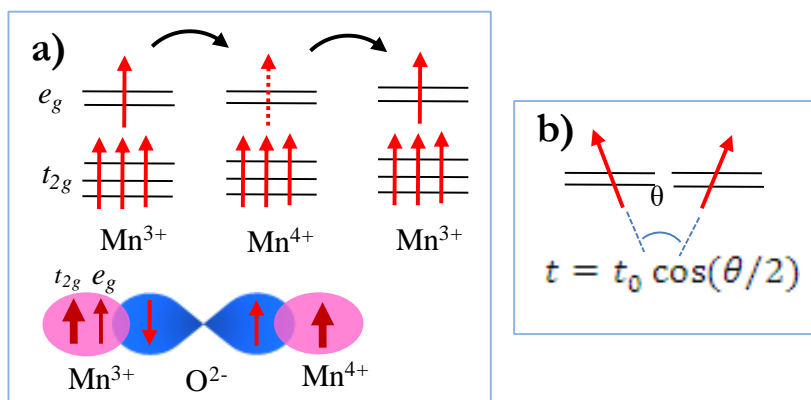


Figura 1.14 – a) Diagrama esquemático que ilustra el mecanismo de *doble-canje*. b) Dependencia de la *integral de transferencia* con el ángulo relativo entre los espines.

La intensidad del proceso de intercambio (o *integral de transferencia*) t , dada por $t = t_0 \cos(\theta/2)$, resulta modulada por un factor que es función del ángulo relativo (θ) entre los espines. Por lo tanto, la configuración paralela ($\theta=0$) de los espines resulta ser la más favorable para la realización del doble intercambio de electrones.

Si los espines localizados se encuentran alineados, por ejemplo, hacia arriba (*up*), el proceso de conducción por electrones con espín *up* (\uparrow) resulta habilitado mientras que la conducción por electrones de espín *down* (\downarrow) se ve estrictamente prohibida debido al intenso acoplamiento de *Hund*. En otras palabras, los electrones de conducción en el nivel de *Fermi* están polarizados al 100% a baja temperatura (comportamiento típico de un medio metal). Dentro de la familia de las manganitas, tanto el $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ como el $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ se consideran compuestos medio metálicos de polarización muy próxima al 100% [55,56]. La manganita de LSMO, debido a su comportamiento ferromagnético que persiste hasta temperaturas superiores a la del ambiente, ha sido ampliamente utilizada para probar la naturaleza medio metálica de las manganitas de magnetorresistencia colosal [57–59].

El ángulo relativo entre los espines (ángulo de *hopping*) θ , introducido anteriormente, es determinado no solo por la fracción del Mn^{3+} y Mn^{4+} , sino también por la temperatura. Por encima de la T_{Curie} los espines se encuentran en un estado de completo desorden y el sistema exhibe una fase paramagnética-aislante. Sin embargo, para temperaturas ligeramente inferiores a la T_{Curie} , los espines son fácilmente orientables de

forma paralela mediante la aplicación de un campo magnético externo, y esto se puede considerar como uno de los factores concomitantes relacionados con el origen de la CMR.

3.6 Anchura de banda de los niveles e_g

Una de las magnitudes afectadas por la distorsión JT es la anchura de banda (*tight-binding bandwidth*) dado por $W = 2zt$, donde t la integral de transferencia y z el número de manganesos primeros vecinos. La anchura de banda W de los niveles e_g , de hecho, es sensible tanto a la distancia de los enlaces Mn-O como al ángulo formado por los enlaces entre Mn-O-Mn [60]. En base a las propiedades ilustradas, es posible clasificar las manganitas más famosas de la siguiente manera:

- $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: manganita de *ancho de banda intermedio*, que muestra un ferromagnetismo robusto y una CMR elevada.
- $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: manganita de *ancho de banda pequeño*, en la que la fase metálica solo puede estabilizarse bajo la aplicación de un campo magnético externo.
- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: manganita de *ancho de banda ancho*, que presenta un comportamiento ferromagnético robusto a temperatura ambiente, que pero exhibe una CMR reducida.

3.7 Separación de Fases

La amplia variedad de investigaciones teóricas y resultados experimentales han demostrado que las fases magnéticas en las manganitas de valencia mixta no son espacialmente homogéneas. Estas inhomogeneidades representan una característica intrínseca del cristal masivo que no está relacionada con efectos de fronteras de grano en los policristales. Los estudios teóricos [4,61,62] muestran que el estado fundamental de estos sistemas, en una región amplia del espacio de parámetros, está caracterizado por una mezcla de fases en la nanoescala (*fig. 1.15*).

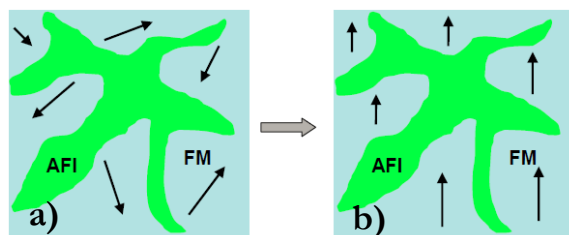


Figura 1.15 – Modelo nanoscópico del estado de coexistencia de regiones ferromagnéticas (FM) y antiferromagnéticas (AF). **a)** Momentos magnéticos alineados aleatoriamente junto con regiones AF. **b)** Alineamiento FM colectivo de los momentos, tras la aplicación de un campo magnético externo. Imagen adaptada de [3].

Las dos fases clave que compiten en las manganitas son el estado ferromagnético (FM) y antiferromagnético aislante (AF-I), mezcladas en un régimen de temperaturas $T_{\text{Curie}} < T < T_{\text{Neel}}$. En este régimen, incluso pequeñas perturbaciones como la aplicación de un pequeño campo magnético externo pueden dar lugar a consecuencias de magnitud inesperada. El campo externo, a efectos prácticos, favorece la alineación de los clústeres FM preexistentes, distribuidos aleatoriamente en el compuesto, dando lugar a una respuesta ferromagnética colectiva del sistema [63]. A partir de estas consideraciones sobre las que se ha investigado mediante cálculos teóricos [64–66] y observaciones experimentales [62,67], la nanoseparación de fase en las manganitas (demostrada por diferentes técnicas experimentales [47,66,68–74]) es considerada la base del efecto de magnetorresistencia colosal.

3.8 Anisotropía Magnetocristalina

La anisotropía cristalina (o magnetocristalina) es una propiedad intrínseca del material que está asociada con su estructura cristalina. Su origen físico es una consecuencia del acoplamiento *espín-orbita*. Cuando al material se le aplica un campo magnético externo, este tiene un efecto de reorientación del espín de los electrones y consecuentemente de sus orbitales. Sin embargo, debido a la existencia de un fuerte acoplamiento entre los orbitales atómicos y la red cristalina, cada espín asociado a su electrón podrá reorientarse solo cuando la energía del sistema sea mayor que la energía del acoplamiento *espín-orbita*. La anisotropía de la red cristalina (y de los orbitales electrónicos) hace que esta energía magnetocristalina dependa fuertemente de la dirección

cristalina del material, dando lugar, en definitiva, a unos ciclos de histéresis magnéticos que a su vez varían dependiendo de la dirección cristalina en la que se aplica el campo.

La anisotropía magnética del LCMO es objeto de intensos debates dado que la anisotropía magnética, como gran parte de las propiedades relacionadas con las manganitas de lantano, está fuertemente relacionada con el desacoplo de red (*strain*), el espesor de material, el nivel de dopado, etc... Uno de los modelos más conocidos para la predicción de la anisotropía cristalina es el de *Stoner y Wohlfarth*. Este modelo se basa en un problema simplificado de una partícula esferoidal individual y describe un mecanismo de histéresis magnética para aleaciones heterogéneas [75]. Observando la *fig. 1.16* es posible ver que tanto la remanencia como el campo coercitivo son más pequeños en los ciclos de histéresis correspondientes a 45° comparados con los ciclos a 0° . Este resultado se toma como referencia para la identificación del eje fácil en el plano de las películas delgadas del compuesto magnético.

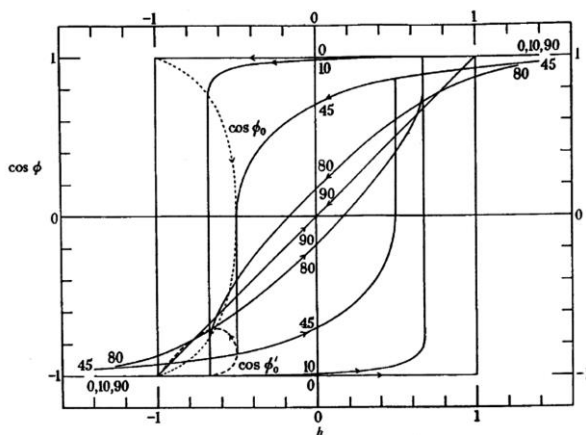


Figura 1.16 – Curvas de imanación para esferas deformadas calculadas a partir del modelo de *Stoner y Wohlfarth*. Las ciclos de histéresis Imagen adaptada de [75].

3.8.1. Anisotropía cristalina en películas delgadas

Experimentos sobre LSMO en forma masiva (*bulk*) han mostrado que el eje fácil del sistema corresponde con el eje cristalino (111) y solo cuando el material se reduce en forma de película delgada, este exhibe un eje fácil a lo largo de la dirección cristalina [110], como resultado de la proyección del eje fácil mostrado del *bulk*. Sin embargo, la anisotropía

magnética de las películas delgadas puede manifestar cambios significativos debido al desacoplo del parámetro de red con el sustrato. Es notorio que las manganitas crecidas sobre sustratos de LaAlO_3 (LAO) muestran una anisotropía perpendicular debido a efectos de *strain* compresivo en el plano inducidos por el parámetro de red del sustrato de LAO (que es más pequeño que el del LSMO). Estudios del magnetismo procedente de láminas delgadas de LCMO crecidas sobre sustratos de SrTiO_3 (STO) ha dado lugar a numerosos resultados, publicados por diferentes grupos, que en definitiva resultan contradictorios debido a la imposibilidad de concluir unívocamente sobre la identificación de los ejes fáciles de este sistema [76–80]. La inconsistencia de los resultados obtenidos sobre el sistema de LCMO/STO por una parte se debe a las diferentes técnicas de crecimiento utilizadas que introducen distintos tipos de defectos estructurales, y por otra parte a la sensibilidad extrema del sistema al contenido de oxígeno, de calcio y al parámetro de red. Aunque sea bien notorio que el más estudiado LSMO posee el eje fácil a lo largo de la dirección [110], la mayoría de las investigaciones que involucran medidas de magnetometría y magnetotransporte de heteroestructuras y películas delgadas de LCMO han sido desarrolladas aplicando el campo magnético a lo largo de la dirección [110] del sustrato. El LCMO, efectivamente, muestra pequeños cambios en los ciclos de histéresis de imanación que no parecen afectar a determinados tipos de investigaciones, como por ejemplo el estudio de las propiedades del CMR.

3.8.2. Modulación artificial de la anisotropía en películas delgadas de manganitas

Un aspecto importante es la posibilidad de inducir cambios de la anisotropía magnética en las películas delgadas a través de la introducción de estructuras artificiales en el sustrato. Los dominios magnéticos pueden ser orientados, por ejemplo, a lo largo de escalones de tipo sustrato/lámina delgada inducidos por cortes irregulares en la superficie del sustrato [81]. En estructuras de películas delgadas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sobre STO se ha demostrado la posibilidad de inducir, a temperatura ambiente, una imanación de tipo uniaxial a lo largo de los bordes de los escalones presentes en el sustrato [82]. A baja temperatura este sistema muestra una anisotropía biaxial con el eje fácil y difícil respectivamente a lo largo de las direcciones [110] y [100].

4. Referencias

- [1] M. Bibes and A. Barthélémy, IEEE Trans. Electron Devices **54**, 1003 (2007).
- [2] S. D. Ha and S. Ramanathan, J. Appl. Phys. **110**, (2011).
- [3] E. Dagotto, Science. **309**, 257 (2005).
- [4] E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, Phys. Reports **344**, 1 (2001).
- [5] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [6] P. a. Lee, N. Nagaosa, and X. G. Wen, Rev. Mod. Phys. **78**, (2006).
- [7] Y. Tokura and H. Hwang, Archaeometry **7**, 694 (2008).
- [8] J. Mannhart and D. G. Schlom, Science. **327**, 1607 (2010).
- [9] H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Nat. Mater. **11**, 103 (2012).
- [10] N. F. Mott, Rev. Mod. Phys. **40**, 677 (1968).
- [11] N. F. Mott and R. Peierls, Proc. Phys. Soc. London **49**, 72 (1937).
- [12] Y. Tokura, Phys. Today **56**, 50 (2003).
- [13] Y. Tokura and N. Nagaosa, Science. **288**, (2000).
- [14] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, Nature **427**, 423 (2004).
- [15] O. Copie, V. Garcia, C. Bödefeld, C. Carrétéro, M. Bibes, G. Herranz, E. Jacquet, J. L. Maurice, B. Vinter, S. Fusil, K. Bouzehouane, H. Jaffrès, and a. Barthélémy, Phys. Rev. Lett. **102**, 1 (2009).
- [16] G. Herranz, M. Basletić, M. Bibes, C. Carrétéro, E. Tafrá, E. Jacquet, K. Bouzehouane, C. Deranlot, a. Hamzić, J. M. Broto, a. Barthélémy, and a. Fert, Phys. Rev. Lett. **98**, 3 (2007).
- [17] A. Ohtomo, D. Muller, J. L. Grazul, and H. Y. Hwang, Nature **419**, 378 (2002).

- [18] N. Reyren, S. Thiel, a D. Caviglia, L. fitting kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A. s. Ruetschi, D. Jaccard, M. Gabay, d. a. Muller, J. M. Triscone, and J. Mannhart, 1196 (2007).
- [19] D. Caviglia, S. Gariglio, N. Reyren, D. Jaccard, T. Schneider, M. Gabay, S. Thiel, G. Hammerl, J. Mannhart, and J.-M. Triscone, *Nature* **456**, 624 (2008).
- [20] A. Brinkman, M. Huijben, M. van Zalk, J. Huijben, U. Zeitler, J. C. Maan, W. G. van der Wiel, G. Rijnders, D. H. a Blank, and H. Hilgenkamp, *Nat. Mater.* **6**, 493 (2007).
- [21] M. Basletic, J.-L. Maurice, C. Carrétéro, G. Herranz, O. Copie, M. Bibes, E. Jacquet, K. Bouzehouane, S. Fusil, and a Barthélémy, *Nat. Mater.* **7**, 621 (2008).
- [22] K. Onnes, *Comm. Phys. Lab. Univ.* **124c**, (1911).
- [23] J. G. Bednorz and K. A. Miller, **193**, 189 (1986).
- [24] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [25] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* (McGraw-Hill, 1975).
- [26] J. Bardeen, L. Cooper, and J. Schrieffer, *Phys. Rev.* **106**, 162 (1957).
- [27] URL, [Http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/superconductivity/type.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/superconductivity/type.php) (n.d.).
- [28] V. Moshchalkov, M. Menghini, T. Nishio, Q. H. Chen, a. V. Silhanek, V. H. Dao, L. F. Chibotaru, N. D. Zhigadlo, and J. Karpinski, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 1 (2009).
- [29] D. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1973 (1988).
- [30] A. Abrikosov, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 199 (1957).
- [31] C. Visani, *Magnetism and Spin Dependent Transport at Interfaces between Complex Oxides*, 2010.
- [32] C. Tsuei and J. Kirtley, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 969 (2000).
- [33] J. R. Kirtley, *Nat. Phys.* **2.3**, 190 (2005).
- [34] H. Won, Q. Yuan, P. Thalmeier, and K. Maki, **33**, 2 (2003).

- [35] N. Zheng, A. M. Campbell, J. D. Johnson, J. R. Cooper, F. J. Blunt, A. Porch, and P. A. Freeman, **49**, 1417 (1994).
- [36] A. Porch, J. R. Cooper, d. n. Zheng, J. R. Waldram, A. M. Campbell, and P. A. Freeman, *Phys. C* **213**, 389 (1993).
- [37] J. R. Clem, *Phys. Rev. B* **43**, 7837 (1991).
- [38] N. A. Rutter, *Microstructural Development and Superconducting Parameters of the YBCO Coated Conductor*, 2001.
- [39] M. Hossain, J. D. F. Mottershead, D. Fournier, A. Bostwick, J. L. McChesney, E. Rotenberg, R. Liang, W. N. Hardy, G. Sawatzky, I. S. Elfimov, D. Bonn, and A. Damascelli, *Nat. Phys.* **4**, 527 (2008).
- [40] Y. Li, V. Balédent, N. Barisić, Y. Cho, B. Fauqué, Y. Sidis, G. Yu, X. Zhao, P. Bourges, and M. Greven, *Nature* **455**, 372 (2008).
- [41] T. Hotta, M. Mayr, and E. Dagotto, **60**, 9 (1999).
- [42] J. M. Harris, Z.-X. Shen, P. J. White, D. S. Marshall, M. C. Schabel, J. N. Eckstein, and I. Bozovic, **54**, 10 (1996).
- [43] H. Ding, T. Yokoya, J. C. Campuzano, T. Takahashi, M. Randeria, M. R. Norman, T. Mochiku, K. Kadowaki, and J. Giapintzakis, *Nature* **382**, 51 (1996).
- [44] G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica* **16**, 599 (1950).
- [45] J. H. Van Santen and G. H. Jonker, 599 (1950).
- [46] J. Volger, *Physica* **20**, 49 (1954).
- [47] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. a Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- [48] E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- [49] P. Schiffer, a. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
- [50] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, a Asamitsu, Y. Moritomo, and M. Kasai, *J. Appl. Phys.* **79**, 5288 (1996).

- [51] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Japan* **63**, 3931 (1994).
- [52] A. Urushibara, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [53] Y. Tokura, *Gordon Breach Sci. Publ.* (2000).
- [54] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [55] J. H. Park, E. Vescovo, H. J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Nature* **392**, 794 (1998).
- [56] M. Bowen, M. Bibes, a. Barthélémy, J. P. Contour, a. Anane, Y. Lemaître, and a. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 233 (2003).
- [57] J.-H. Park, C. Chen, S.-W. Cheong, W. Bao, G. Meigs, V. Chakarian, and Y. Idzerda, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4215 (1996).
- [58] B. Nadgorny, I. I. Mazin, M. Osofsky, R. J. Soulen, Jr., P. Broussard, R. M. Stroud, D. J. Singh, V. G. Harris, a. Arsenov, and Y. Mukovskii, **63**, 6 (2000).
- [59] G. M. Müller, J. Walowski, M. Djordjevic, G.-X. Miao, A. Gupta, A. V Ramos, K. Gehrke, V. Moshnyaga, K. Samwer, J. Schmalhorst, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, J. S. Moodera, and M. Münzenberg, *Nat. Mater.* **8**, 56 (2009).
- [60] J. L. García-Muñoz, J. Fontcuberta, M. Suaaidi, and X. Obradors, *J. Phys. Condens. Matter* **8**, L787 (1999).
- [61] S. Yunoki, J. Hu, a. L. Malvezzi, a. Moreo, N. Furukawa, and E. Dagotto, **80**, 845 (1997).
- [62] J. Burgy, A. Moreo, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 097202 (2004).
- [63] E. Dagotto, *Springer* (2003).
- [64] J. Schmalian and P. G. Wolynes, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 836 (2000).
- [65] D. Louca, T. Egami, E. Brosha, H. Röder, and A. Bishop, *Phys. Rev. B* **56**, 8475 (1997).
- [66] J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. a. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. García, a. del Moral, and Z. Arnold, *Nature* **386**, 256 (1997).

- [67] J. Burgy, M. Mayr, V. Martin-Mayor, a Moreo, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 277202 (2001).
- [68] I. O. Troyanchuk, *Sov. Phys - JETP* **75**, 132 (1992).
- [69] M. Jaime, M. Salamon, M. Rubinstein, R. Treece, J. Horwitz, and D. Chrisey, *Phys. Rev. B* **54**, 11914 (1996).
- [70] R. Heffner, L. Le, M. Hundley, J. Neumeier, G. Luke, K. Kojima, B. Nachumi, Y. Uemura, D. MacLaughlin, and S. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1869 (1996).
- [71] G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi, F. Licci, and M. Pieper, *Phys. Rev. B* **56**, 6036 (1997).
- [72] J. Lynn, J. Lynn, R. Erwin, R. Erwin, J. Borchers, J. Borchers, Q. Huang, Q. Huang, a, and a, *Phys. Rev. Lett.* **1**, 7 (1996).
- [73] M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard, and a. Revcolevschi, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1957 (1998).
- [74] S. Yoon, H. Liu, G. Schollerer, S. Cooper, P. Han, D. Payne, S.-W. Cheong, and Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **58**, 2795 (1998).
- [75] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy.Soc.* **A-240**, 599 (1948).
- [76] Y. Suzuki, H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, and R. B. van Dover, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 140 (1997).
- [77] J. O'Donnell, J. N. Eckstein, and M. S. Rzchowski, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 218 (2000).
- [78] K. Steenbeck and R. Hiergeist, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1778 (1999).
- [79] T. K. Nath, R. a. Rao, D. Lavric, C. B. Eom, L. Wu, and F. Tsui, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1615 (1999).
- [80] M. Ziese, **62**, 1044 (2000).
- [81] Z. H. Wang, G. Cristiani, and H. U. Habermeier, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3731 (2003).
- [82] M. Mathews, F. M. Postma, J. C. Lodder, R. Jansen, G. Rijnders, and D. H. a. Blank, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 242507 (2005).

Técnicas Experimentales

El objetivo de este capítulo es detallar el conjunto de técnicas adoptadas para el crecimiento y la caracterización morfológica y estructural de las películas delgadas de óxidos complejos que posteriormente se han utilizado para el proceso de micro y nanofabricación.

1. Deposición epitaxial de óxidos complejos por pulverización catódica

El crecimiento de las películas delgadas de óxidos complejos sobre sustratos monocristalinos de SrTiO_3 (STO) se ha realizado por medio de un sistema de pulverización catódica (o *sputtering*) de alta presión de oxígeno. El sistema consiste en una cámara de vacío en la que se introduce oxígeno gaseoso de alta pureza (99.999%) a una presión de 3.4 mbar. La consecución de un alto vacío previo ($\approx 10^{-5}$ mbar) permite la eliminación de la atmósfera exterior y de posibles contaminantes introducidos en la cámara durante la fase de posicionamiento de los sustratos. El sistema de vacío conectado al aparato está constituido por dos bombas:

- **Bomba de Membrana**, cuya tarea es la de proporcionar un pre-vacío $\approx 10^{-1}$ mbar, necesario para facilitar el funcionamiento de la bomba turbo molecular.
- **Bomba Turbomolecular**, que con sus dos modos de operación, seleccionables mediante un panel de control, permite alcanzar un alto vacío $\approx 10^{-6}$ mbar a 75 krpm (máximo régimen de rotación). En el régimen de baja velocidad (45 krpm) la bomba se utiliza para permitir la circulación de oxígeno en el sistema.

En el interior de la cámara se alojan los blancos (o *targets*) de los materiales utilizados para el crecimiento y los sustratos sobre los que tiene lugar la deposición epitaxial, colocados a contacto directo con un sistema de calentamiento controlado.

El proceso de ionización del oxígeno, que da lugar a la formación de un plasma localizado alrededor de la superficie de los blancos, se obtiene aplicando una tensión de polarización al blanco. En particular, en el caso de que este último sea conductor (como el YBCO), es necesario aplicar una tensión negativa proporcionada por un generador de tensión DC (*pulverización catódica DC*). Por el contrario, si se requiere una deposición de un material aislante o de baja conductibilidad, como son las manganitas de LCMO y LSMO, es necesario recurrir a una fuente de radiofrecuencias con el fin de evitar la acumulación de carga en la superficie del *target*: esta técnica se conoce como *pulverización catódica de RF*. La presencia de campo eléctrico hace que los iones de oxígeno se vean atraídos por el blanco dando así lugar a un proceso de bombardeo capaz de producir una disgregación a nivel atómico de su superficie. Los átomos expulsados del blanco se transportan a través del gas y se depositan en la superficie del sustrato caliente formando una estructura epitaxial de óxido que conserva la misma estequiometría del blanco utilizado. La alta presión de oxígeno previene los efectos de *re-sputtering* y de bombardeo del sustrato, favoreciendo además una termalización completa a través de *scattering* múltiple de los iones con la atmósfera: estas peculiares condiciones permiten obtener un bajo ritmo de crecimiento (~ 1 nm/min). El proceso de crecimiento es por lo tanto altamente controlable. La difusión superficial de los iones en la película delgada es asegurada por la alta temperatura a la que se mantiene el sustrato (900°C), proporcionada por un horno oportunamente diseñado. Esta es condición imprescindible para la formación de una epitaxia de elevada coherencia y calidad estructural [1]. Para preservar el contenido óptimo de oxígeno cristalino es necesario someter las muestras a un

tratamiento de oxigenación seguido por recocido *in-situ* (*annealing*) a una temperatura de 550°C en una atmósfera de oxígeno puro a una presión de ~1 bar (fig. 2.1). En la fig. 2.2 se muestran las características principales de uno de los dos sistemas de pulverización catódica utilizados mientras que en la tabla 2.1 se recogen todos los parámetros de crecimiento específicos por cada tipo de material.

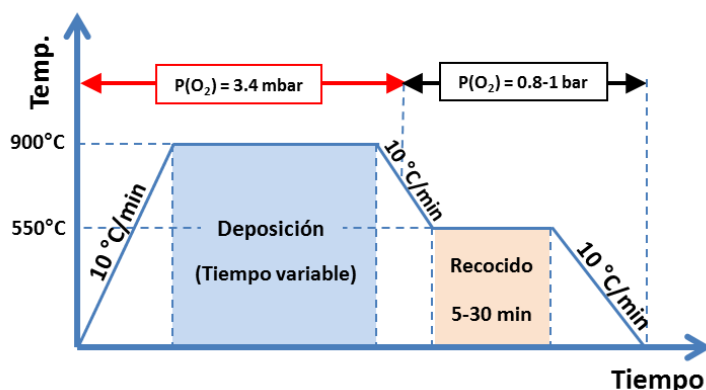


Figura 2.1 – Representación del ciclo térmico de deposición de YBCO y manganitas por *sputtering* de alta presión de oxígeno.

Tipo de Óxido	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃
Familia	Cupratos	Manganitas	
Diámetro del blanco	30 – 50 mm		
Sustratos	SrTiO ₃ (100) – 5x5x1 mm ³		
Tipo de <i>Sputtering</i>	DC	RF	
Sistema de crecimiento	<i>Sputtering</i> A		<i>Sputtering</i> B
Temp. del Sustrato	900°C		
Ritmo de crecimiento	~0.7-1.1 nm/min.		
Temp. de oxigenación	600°C	800°C	
Temp. de Recocido	550°C		750°C
Tiempo de Recocido	5 min	30 min.	1 h.
Presión de O ₂	3.4 mbar		3.2 mbar

Tabla 2.1- Parámetros optimizados para el crecimiento de las películas delgadas de óxidos complejos.

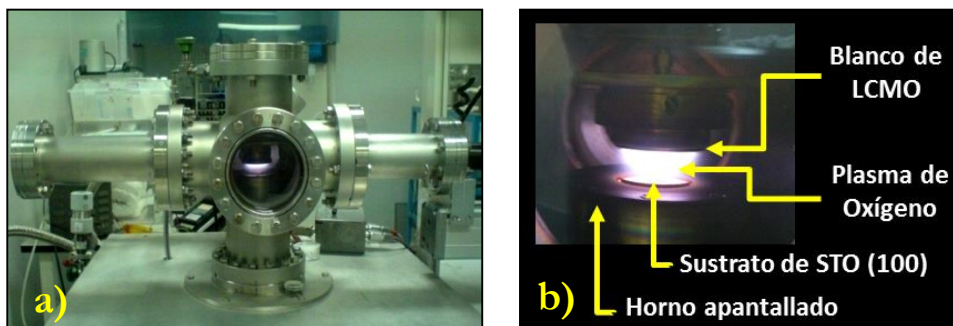


Figura 2.2 – Imágenes del sistema de pulverización catódica de tres blancos instalado en el laboratorio del Departamento de Física Aplicada III (UCM). **a)** Vista frontal del sistema de crecimiento constituido por una cámara de vacío con un brazo mecánico automatizado para el desplazamiento de los diferentes blancos de óxidos complejos en la que el plasma confinado es observable en la superficie del objetivo. **b)** Detalle del interior de la cámara de vacío en la que se distinguen los diferentes partes que constituyen el sistema de crecimiento.

2. Técnicas de Caracterización Estructural

El estudio de las propiedades físicas tanto de las láminas delgadas como de las heteroestructuras de óxidos complejos requiere un proceso previo de caracterización estructural. Para ello en este párrafo se describirán la técnicas de reflectividad de rayos-X (o *X-Ray Reflectivity*, XRR) y la de difracción rayos X (*X-Ray Diffraction*, XRD) que nos han permitido determinar, de manera no destructiva, el espesor y la calidad estructural de las muestras crecidas.

Las medidas de XRR y de XRD se han llevado a cabo por medio de un difractómetro *Philips X'pert MRD* (fig. 2.3a), que utiliza un tubo de Cu como fuente de rayos-X ($\lambda_x=1.5418 \text{ \AA}$) que opera a una tensión de aceleración de los electrones de 45 kV y una intensidad de corriente de 40 mA. El sistema empleado es de propiedad del CAI de Difracción de Rayos-X de la Universidad Complutense de Madrid.

2.1 Reflectividad de Rayos-X (XRR)

La radiación coherente y colimada, que procede de una fuente de rayos-X e incide sobre una muestra, se refleja en la interfaz entre las capas con diferentes densidades electrónicas (el sustrato, la película, el aire). Los diferentes índices de

refracción inducen un cambio en el camino óptico de los rayos-X y por lo tanto esto da lugar a una interferencia constructiva/destructiva de los diferentes haces reflejados. De una manera análoga, la interferencia resultante de una estructura en capas produce oscilaciones en el patrón de reflectividad. Este patrón se obtiene midiendo la intensidad reflejada en función del ángulo incidente (2θ) a través de un detector que se encuentra en geometría θ - 2θ (Bragg) con respecto a la fuente de rayos-X (fig. 2.3b).

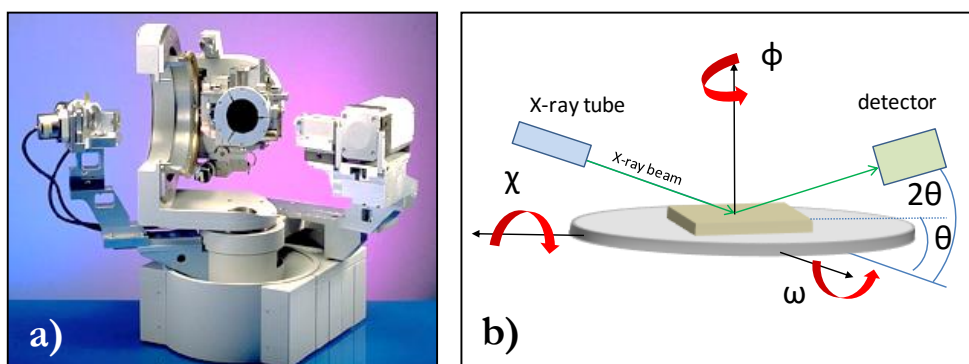


Figura 2.3 – a) Foto del difractómetro Philips X'pert MRD instalado en el CAI de Difracción de Rayos-X de la UCM. b) Esquema de la geometría de Bragg θ - 2θ .

Las medidas de reflectividad efectuadas en este trabajo de tesis se han realizado efectuando barridos en ángulo de hasta $2\theta \sim 10^\circ$. En este intervalo de ángulos somos capaces de observar las oscilaciones de espesor finito (por $2\theta < 7^\circ$), que están relacionadas con el espesor total de la muestra. En el caso del YBCO un intervalo tan grande de ángulos permite la observación de su primer pico de difracción de Bragg (que se encuentra centrado alrededor de $2\theta = 7,5^\circ$) el cual está acompañado por picos satélites de satélite, como se muestra en la fig.2.4a.

El período de las oscilaciones de espesor finito está inversamente relacionada con el espesor d de toda la muestra por lo tanto si procedemos con la asignación de un índice por cada posición de los máximos y mínimos ($n = 1, 2, \dots$) podemos calcular el espesor total mediante la fórmula:

$$(\sin \theta)^2 = \left[\frac{(n - k)\lambda_x}{2d} \right]^2 + 2\delta \quad 2.1$$

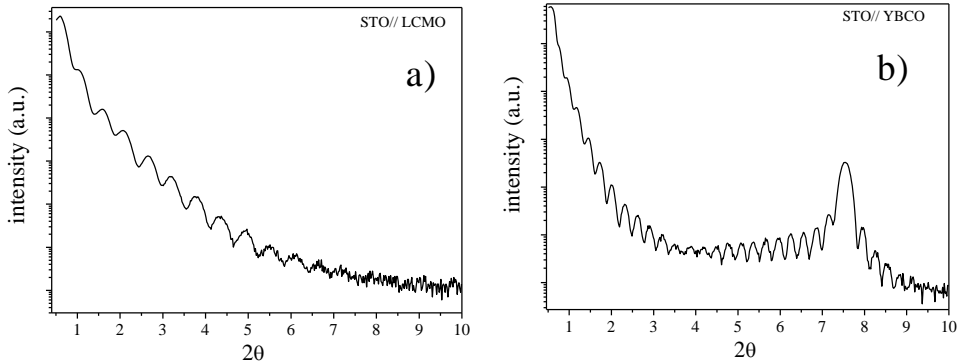
donde $k=0$ corresponde a un mínimo y $k=1/2$ a un máximo. δ es la parte real del índice de refracción:

$$n = 1 - \frac{\rho_n r_e \lambda_x}{2\pi} (f_0 + \Delta f' - i\Delta f'') = 1 - \delta + i\beta \quad 2.2$$

donde ρ_n es la densidad electrónica, r_e es el radio clásico del electrón, f_0 es el factor de dispersión atómica, $\Delta f'$ y $\Delta f''$ son correcciones debidas a la dispersión anómala [2,3]. Para las películas delgadas LCMO, $\delta_{\text{LCMO}} \approx 1.54 \cdot 10^{-5}$ mientras que para el YBCO es $\delta_{\text{YBCO}} \approx 1.75 \cdot 10^{-5}$. En la *fig. 2.4* se enseñan algunas curva de reflectividad representativas de monocapas de LCMO, LSMO y YBCO sobre STO. La anchura del pico de difracción del YBCO es inversamente proporcional a su espesor, por lo que la muestra más delgada dará lugar a un pico de mayor anchura y menor intensidad. El espesor puede ser calculado, dentro de un error del 10%, utilizando la fórmula de *Scherrer* el:

$$\xi = \frac{0.9\lambda_x}{b \cos \theta} \quad 2.3$$

donde λ_x es la longitud de onda de los rayos-X, b representa la anchura a media altura del pico (FWHM) y θ el ángulo correspondiente al mismo pico.



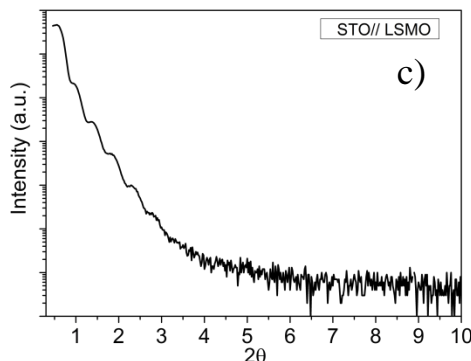


Figura 2.4 – Ejemplos de difractogramas XRR de diferentes tipos de monocapas epitaxiales de óxidos complejos sobre sustratos de STO. *a)* Película de 15 nm de espesor de LCMO. *b)* Muestra de 29 nm de YBCO. *c)* lámina de 19 nm de LSMO.

2.2 Difracción de Rayos-X (XRD)

Las capas atómicas en un cristal están separadas por una distancia d . Debido a esta separación interplanar, los rayos-X especularmente reflejados recorrerán diferentes distancias y darán lugar a interferencia constructiva si la diferencia de camino es un múltiplo entero de la longitud de onda de rayos-X. Si se efectúa un barrido en configuración de *Bragg* θ - 2θ para una estructura epitaxial de diferentes materiales, después de haber calibrado la medida alrededor de uno de los (00 l) picos de difracción del sustrato, la medida de difracción mostrará únicamente los picos de *Bragg* pertenecientes a la misma familia [4,5]. Por lo tanto, la condición de difracción descrita por la ley de *Bragg*:

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda_x \quad 2.4$$

puede ser utilizada para determinar el espaciado reticular de un conjunto de planos cristalográficos dentro de la película, también conocido como *parámetro de red c*.

Cuando pasamos al estudio de los espectros de XRD de sistemas tipo multicapas, hay que tener en cuenta la presencia de ulteriores escalas de longitudes características, que son:

- las distancias reticulares de los materiales constituyentes;

- la longitud de onda de modulación, Λ , definida como el espesor de la bicapa que se repite para formar la superred.

Esta periodicidad adicional hará aparezcan nuevos picos de difracción (satélites) que pueden ser indexado sobre el promedio de la constante de red \bar{d} , que cumple la siguiente relación [6]:

$$2 \frac{\sin \theta}{\lambda_x} = \frac{1}{\bar{d}} \pm \frac{m}{\Lambda} \quad 2.5$$

donde m es un número entero que identifica el orden del pico satélite alrededor del pico principal de Bragg y $\bar{d} = \Lambda / (N_A + N_B)$. N_A y N_B representan respectivamente el número de planos atómicos de material A y B, en una bicapa.

5. Técnicas de Caracterización Morfológica

La caracterización estructural, per se, no es suficiente para la determinación exhaustiva de la calidad global de las muestras crecidas: se necesitan, por lo tanto, otros métodos de inspección que permitan detallar los restantes parámetros útiles para su definición completa. A tal propósito es imprescindible la utilización de un conjunto de técnicas de microscopía, como de la de fuerza atómica y la electrónica, que nos proporcionan informaciones cualitativas y cuantitativas sobre la topografía de las películas delgadas y, eventualmente, de las nanoestructuras fabricadas.

3.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica, o *Atomic Force Microscopy* (AFM), es una técnica de análisis no destructiva de las superficies, con una resolución vertical inferior a 0.1 nm y lateral del orden de 1-10 nm, que facilita la determinación de las características topográficas de la muestra en tres dimensiones. Esto permite determinar

cuantitativamente una variedad de propiedades superficiales tanto intrínsecas del material (grado rugosidad y la geometría de los posibles defectos) como extrínsecas, representadas por ejemplo por la presencia de nanoestructuras previamente fabricadas.

El principio de funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica es conceptualmente muy simple: una punta micrométrica de Si, situada en el extremo de una micropalanca o *cantilever*, con un radio de curvatura de unos pocos nanómetros, se hace “deslizar” sobre la superficie de la muestra a analizar. Las fuerzas de interacción entre la punta y los átomos de la superficie (del orden del nN) causan una deflexión de la palanca. Por lo tanto, cambios topográficos en la superficie de la muestra se traducen en cambios en la deflexión de la palanca. Para poder detectar y cuantificar la magnitud de la deflexión se utiliza un sistema laser que se hace incidir sobre el extremo libre de la palanca y se refleja sobre un detector de posición (fotodiodo), capaz de localizar las coordenadas de la señal de laser en función de la posición (x, y) (fig. 2.5). Un sistema informático se encarga de recoger estas coordenadas en tiempo real y de traducirlas en imágenes tridimensionales.

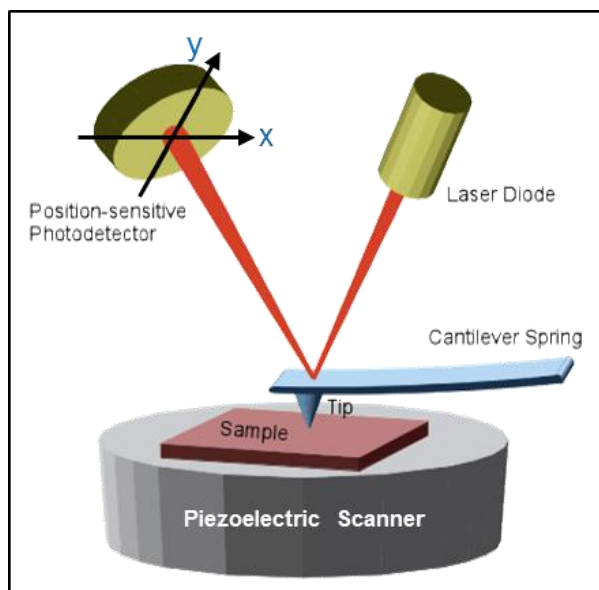


Figura 2.5 – Principio de funcionamiento de un AFM. Lo scanner piezoeléctrico, controlado por una fuente de voltaje, se encarga de mover la muestra para generar el tipo de barrido deseado. Imagen adaptada de [7]

Los principales métodos de funcionamiento de un AFM son:

- **en contacto (modo contacto);**
- **sin contacto (modo no-contacto);**
- **en contacto intermitente (modo dinámico o *tapping*).**

2 En el *modo contacto*, la fuerza que actúa entre la punta y la superficie de la muestra se mantiene constante durante el barrido. Este modo permite medir muestras muy rugosas con velocidades de barrido muy elevadas y con resolución atómica; sin embargo no es recomendable su uso para muestras blandas porque aunque las fuerzas en juego resulten pequeñas, su aplicación sobre una sección tan reducida como la de la punta genera presiones muy elevadas (~ 0.1 GPa) que pueden provocar daños en la estructura de la muestra.

En el *modo no-contacto*, se hace oscilar la palanca a una frecuencia cercana a su frecuencia de resonancia. Por lo tanto, durante el barrido, la oscilación es modificada por las fuerzas de interacción entre la punta y la superficie de la muestra; estas variaciones de la oscilación, en relación con una oscilación de referencia externa, proporcionan informaciones acerca de las características de la muestra. Debido a que, en condiciones ambientales, tanto la superficie de la muestra como de la punta están cubiertas por una película de agua, para distancias pequeñas entre punta y muestra se forman meniscos que desestabilizan la oscilación de la punta y dificultan la medida. Por lo tanto este modo de medida es utilizado casi exclusivamente en UHV.

El *modo de contacto dinámico o tapping mode* se ha desarrollado con el fin de eludir el problema. El funcionamiento de este modo consiste en inducir una oscilación oportuna de la palanca para que pueda entrar en contacto con la muestra durante cada ciclo de oscilación. Posteriormente se le aplica la fuerza requerida para separar la punta de la muestra.

El microscopio de fuerza atómica (AFM) tiene varias ventajas en comparación con el microscopio electrónico. A diferencia de este último, que proporciona únicamente una imagen bidimensional de la muestra, el AFM es capaz de generar un perfil tridimensional real de la superficie. Además las muestras analizadas por el microscopio

para la interacción atómica (AFM) no requieren ningún tratamiento especial para ser medidas, lo cual preserva las propiedades de las mismas.

Las medidas de microscopía de fuerzas atómicas presentadas en este trabajo, según los casos, han sido realizadas en el:

- a) *Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid*, con un *Veeco MultiMode Scanning Probe Microscopy*, equipado con una punta *Veeco TESP*;
- b) Grupo de la Prof.ra *Mar García Hernández* del *Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid*, con un microscopio de la empresa *NanotecTM* y software de libre distribución *WSxM*, tanto para la adquisición como el análisis de datos. Se han utilizado puntas comerciales de *Next-Tip* (NT-SS-II). Todas las medidas han sido realizadas por la Dra. *Carmen Munuera*.

3.2 Microscopía Óptica (OP)

La microscopía óptica representa probablemente la técnica no destructiva más cómoda y rápida, utilizada para observación de la superficie de la totalidad de las muestras, objeto de este trabajo. La arquitectura de un microscopio óptico es sencilla y consta de tres partes fundamentales:

- ***Sistema mecánico***

Representado por el conjunto de piezas que no intervienen en la formación de la imagen como el porta muestra y sus tornillos micro y macrométricos, la columna, etc.;

- ***Sistema de iluminación***

Constituido por componentes encargados de regular y coleccionar la luz visible (proporcionada por una bombilla de incandescencia) para dirigirla a través del montaje óptico;

▪ Sistema óptico

Que incluye todos los elementos (objetivos y oculares) que se necesitan para lograr la ampliación de la imagen.

Las lentes oculares (que normalmente tienen un aumento de 10 o 20×) se encuentran en la parte superior del microscopio y representan el punto más próximo al ojo del observador, mientras que el objetivo se sitúa al punto más cercano a la superficie de la muestra. Los objetivos más comunes típicamente proporcionan aumentos de 5, 10, 50, 100×, esto significa que asociados a un ocular, por ejemplo de 10×, proporcionan magnificaciones totales de 50 hasta 1000× (las magnificaciones se multiplican entre sí). No obstante, el proceso de magnificación no se puede extender indefinidamente debido a las restricciones impuestas por el fenómeno de difracción de la luz visible.

Si se define como *poder de resolución del microscopio* (PR) la capacidad de percibir por separado dos puntos pequeños, adyacentes y cercanos, se puede demostrar como PR está relacionada con la longitud de onda λ de la luz:

$$PR = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{1}{n \cdot \sin \alpha} \quad 2.6$$

En la *fórmula 2.6*, n representa el índice de refracción n del medio interpuesto entre la muestra y el objetivo, α el ángulo máximo que un rayo de luz procedente del objeto y recogido por el objetivo, define con el eje óptico de este último.

Debido a que el PR representa una cantidad finita (fijada la geometría del sistema y el tipo de luz), un aumento superior a 2500× no permite obtener más en detalle en la imagen. Con el fin de mejorar el PR (limitado a $\sim 1 \mu\text{m}$ por la luz visible), en principio, se puede actuar en tres direcciones: aumentando el ángulo α y el índice de refracción n o disminuyendo la λ utilizada.

La manera más efectiva de conseguir un PR elevado es utilizando un tipo de radiación con una λ inferior a la del visible, como la luz ultravioleta o un haz de electrones oportunamente acelerados.

Las imágenes ópticas contenidas en esta tesis se han obtenido mayoritariamente a través del microscopio óptico anexo al equipo de litografía óptica (*Karl Suss MJB3*

UV400) instalado en la sala blanca del *Departamento de Física Aplicada III* de la *Universidad Complutense de Madrid*. Las restantes imágenes se han obtenido a través del microscopio óptico *Olympus* instalado en la sala limpia del *GMME* del Prof. *Enrique Iborra* de la *Universidad Politécnica de Madrid*.

3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La necesidad de resolver todo tipo de características morfológicas en escala nanométrica, no observables a través de un microscopio óptico convencional por la limitaciones intrínseca de la propia técnica, hace que sea imprescindible la búsqueda de un tipo de radiación alternativa capaz de dar lugar a un PR (formula 2.6) del orden o inferior al nanómetro.

En 1930, el físico *L. de Broglie*, en su tesis doctoral, predijo que los electrones, emitidos en determinadas condiciones, podrían desplazarse y comportarse como ondas electromagnéticas, puesto que: $\lambda_e = h/p_e$, donde h representa la constante de *Plank* y p_e el momento del electrón. La teoría fue comprobada pocos años después, llevando, en el año de 1937, a la invención del *microscopio electrónico de barrido* (SEM) por mano de *M. von Ardenne*. La longitud de onda de los electrones emitidos por un electrodo metálico (cátodo) depende del voltaje aplicado, y concretamente, cuanto mayor sea el voltaje utilizado menor será la longitud de onda del haz de electrones. Si por ejemplo se considera una tensión de aceleración del orden de 10 kV, el *poder de resolución* del microscopio electrónico idealmente alcanza valores de ~ 0.001 nm.

La función principal de un microscopio electrónico de barrido o *Scanning Electron Microscope* (SEM) es proporcionar una imagen topográfica de la superficie de la muestra. La idea en la que se basa esta técnica consiste en enviar un haz de electrones oportunamente acelerados sobre la muestra causando, entre otros, la emisión de electrones secundarios que luego son recogidos por un detector. Los electrones del haz incidente (*primarios*), producen efectos diferentes cuando interaccionan con una muestra masiva. Si nos centramos únicamente en lo que pasa a los electrones, observamos que ellos pueden ser reflejados o absorbidos, y el volumen de interacción es diferente para los diferentes procesos (fig. 2.6).

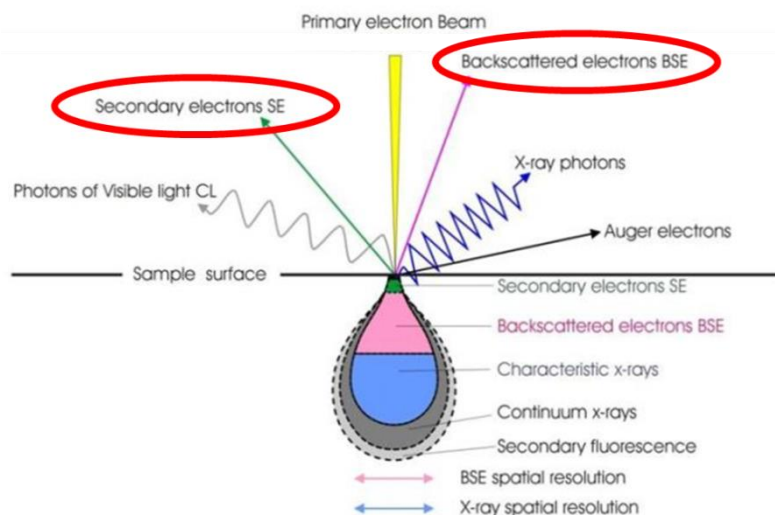


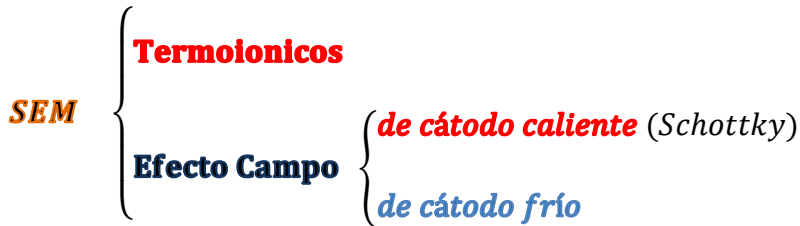
Figura 2.6 – Representación de los productos de la interacción de los electrones primarios (haz) con la muestra. Se observa la emisión de radiación electromagnética (rayos-X, luz visible) y electrones (secundarios, retrodifusos, Auger). En el interior de la muestra se representan los volúmenes de interacción de cada proceso. Los electrones secundarios y retrodifusos (marcados en rojo) son los que se utilizan para la microscopía electrónica de barrido. Imagen adaptada de [8].

Los electrones reflejados, relevantes para la técnica SEM, se originan a partir de dos fenómenos:

- **Difusión inelástica** a partir de la cual se generan electrones secundarios o *secondary electrons* (SE), producida en la superficie de la muestra, dentro de unas pocas decenas de nm, con energía inferior a 50 eV;
- **Difusiones Múltiples** entre los electrones primarios y el material, que generan electrones retrodispersados o *back scattered electrons* (BSE). Estos últimos se forman más internamente a la muestra, hasta una profundidad de unos pocos μm , con energías superiores a 50 eV y sobresalen con ángulos de más de 90° a la dirección del haz primario. Cuanto mayor sea el número atómico Z, mayor es la producción de esta familia de electrones, que también dan información útil sobre la topografía y la composición de la muestra.

Estos son los dos tipos de electrones que se detectan y se utilizan para el análisis de la superficie de la muestra.

Dependiendo del tipo de fuente y la forma en que se generan los electrones que formará el haz, los tipos de SEM se distinguen en:



Los electrones que se emiten desde el metal deben recibir suficiente energía para superar la barrera de potencial que los mantiene confinados en el material. Esta barrera se denomina *función de trabajo* (ϕ) del metal cuyo valor es del orden de unos pocos eV.

Existen diferentes fenómenos que proporcionan la emisión de electrones desde la superficie de un material; estas son: la, la *emisión de campo* (FEG) y la *emisión Schottky*.

3.3.1. SEM termoiónicos

En los SEM termoiónicos a la fuente (filamento) se aplica una gran cantidad de energía que le permite alcanzar altas temperaturas lo cual da lugar a la emisión de electrones por efecto termoiónico. La física de la emisión de estos electrones se rige por (2.7), dicha *ley de Richardson* que expresa la densidad de corriente J_c de electrones emitidos por un material para el efecto termoiónico en función de la temperatura (en el vacío):

$$J_c = AT^2 e^{-\frac{\phi}{kT}} \quad 2.7$$

donde ϕ es la función de trabajo del metal, k y A son respectivamente la constante de Boltzman y Richardson, y T la temperatura absoluta. Los filamentos termoiónicos suelen ser de **tungsteno** (W) o **hexaboruro de lantano** (LaB₆).

Tipo de Filamento	Tungsteno (W)	Hexaboruro de Lantano (LaB ₆)
Temperatura de Uso	2900 K	1900 K
Densidad de Corriente	8 A/cm ²	65 A/cm ²
Tiempo de Vida	100 h.	1500 h.

Tabla 2.2 – Características principales de los filamentos termiónicos.

Como se observa en la *tabla 2.2*, el cátodo LaB₆ emite una densidad de corriente un orden de magnitud mayor que la de la del tungsteno, a una temperatura de aproximadamente 1000 K inferior.

3.3.2. SEM de emisión por efecto campo

En los SEM de efecto campo la emisión de electrones es causada por la aplicación de un fuerte campo eléctrico que proporciona la energía necesaria para que los electrones puedan superar la barrera de potencial por efecto túnel, permitiendo su extracción la superficie del filamento. Para lograr una emisión significativa, el campo eléctrico debe ser del orden de 10 V/nm. Unos campos tan intensos se consiguen aplicando voltajes de del orden del kV a unos filamentos que acaban con una punta de un diámetro típico del orden de 100 nm. El haz así formado posee un **brillo** (β) muy elevado (número de electrones emitidos por unidad de ángulo sólido). El brillo es una función inversa de la temperatura y se expresa por (2.8) dicha *ley de Langmuir*:

$$\beta = \frac{J_c e V_0}{\pi k T} \quad 2.8$$

Donde e representa la carga del electrón, J_c la densidad de corriente, V_0 voltaje de aceleración y T la temperatura absoluta. El brillo es un factor clave Como se sabe por la teoría, un mayor brillo corresponde mejor poder de resolución.

En un principio los *Field-Emission SEM* (FE-SEM) eran de cátodo frío, con el filamento mantenido a temperatura ambiente (300 K). Esta temperatura le permitía alcanzar altas resoluciones, pero al mismo tiempo requerían un muy alto vacío (UHV $\sim 10^{-10}$ mbar) y

un dispositivo que, a intervalos de unas pocas horas eliminaría los óxidos depositados en la superficie del propio filamento. Un SEM de este tipo es altamente sensible a las condiciones ambientales, en particular, a los campos magnéticos y el haz de electrones emitido tiene una alta inestabilidad e intensidad reducida.

3.3.3. SEM de emisión por efecto campo

Con el objetivo de evitar los problemas mencionados anteriormente, se han desarrollado fuentes alternativas, de tipo *Schottky*, realizadas con un único monocristal de tungsteno recubierto con óxido de zirconio (ZrO) que reduce la función de trabajo ϕ en la punta. Si la extracción de electrones es termo-asistida, el SEM de efecto campo se dice de *cátodo caliente*. La ventaja de un filamento de este tipo (conocido como *Schottky*) radica en el hecho de que se pueden combinar paralelamente un brillo elevado, bajo *spread* energético y diámetro reducido del haz de electrones con una elevada estabilidad de emisión.

Los SEM de emisión por efecto campo permiten alcanzar resoluciones consistentemente más altas que los sistemas termoiónicos. Como se ha mostrado al principio del párrafo, la resolución aumenta con la tensión de aceleración de los electrones, de hecho, a un aumento del voltaje corresponde un diámetro más pequeño del haz de electrones. Típicamente, un SEM con un filamento LaB₆ alcanza una resolución de 3,0 nm a un voltaje de aceleración de 30 kV mientras que un FE-SEM ofrece una resolución de alrededor de 1,0 nm a 20 kV. Estas características hacen que un sistema FE-SEM sea el instrumento ideal para la adquisición de imágenes de alta resolución incluso a bajos voltajes de aceleración.

3.3.4. Cañones de Electrones

Hasta ahora se han enseñado los diferentes tipos de filamentos disponibles para todas las categorías de SEM existentes. Para el correcto uso de los filamentos es imprescindible considerar la física de la emisión de los electrones y considerar el filamento como parte de estructura compleja (*cañón electrónico* y *columna electro-*

óptica) que da lugar a la formación de un haz electrónico controlado en geometría y corriente.

La simple emisión termoiónica no es suficiente para la producción de un haz electrónico adecuado para operar en microscopía. Para este propósito se utiliza una lente electrostática aceleradora. En la geometría del cañón de electrones (*figura 2.7a*), los electrones producidos por el cátodo generador son acelerados por el campo producido por un ánodo (colocado a continuación) que, por definición, se encuentra a un potencial positivo. Entre el cátodo y el ánodo aparece un tercer electrodo mantenido a un potencial negativo con respecto al cátodo. El potencial de aceleración hace que las trayectorias de los electrones se curven fuertemente, formando un haz vertical. En un sistema ideal, sin aberraciones, todas las principales trayectorias convergen en el mismo punto focal. Sin embargo, debido a la componente radial de las velocidades de salida de los electrones desde el cátodo, el diámetro del haz será finito y dependerá del valor de las componentes radiales de la misma velocidad (*aberración cromática*) [9]. Existe por lo tanto una sección transversal mínima del haz, denominada *crossover*, que depende de la componente radial de la velocidad de los electrones emitidos por el cátodo (*aberración cromática*). Esta es la que actúa como fuente real del microscopio electrónico. El ancho de banda de la distribución de energía será de 0.6 eV para el W, 0.4 eV para LaB₆.

En un cañón de un sistema de emisión por efecto campo (*figura 2.7b*) se utilizan por lo menos dos ánodos. El primero, a un potencial de unos pocos kV, se utiliza para dar lugar al proceso de emisión de electrones por parte de la punta; el segundo, a un voltaje típicamente entre 0.1–50 kV, sirve para acelerar posteriormente los electrones del haz. El uso de un sistema FE-SEM exige un ultra alto vacío en la zona de emisión (UHV $\approx 10^{-10}$ mbar), mucho más estricto que el requerido por sistema termoiónico (UHV $\approx 10^{-7}$ mbar). Este requerimiento es indispensable para limitar las posibles contaminaciones de la punta, lo que reduciría drásticamente la densidad corriente emitida.

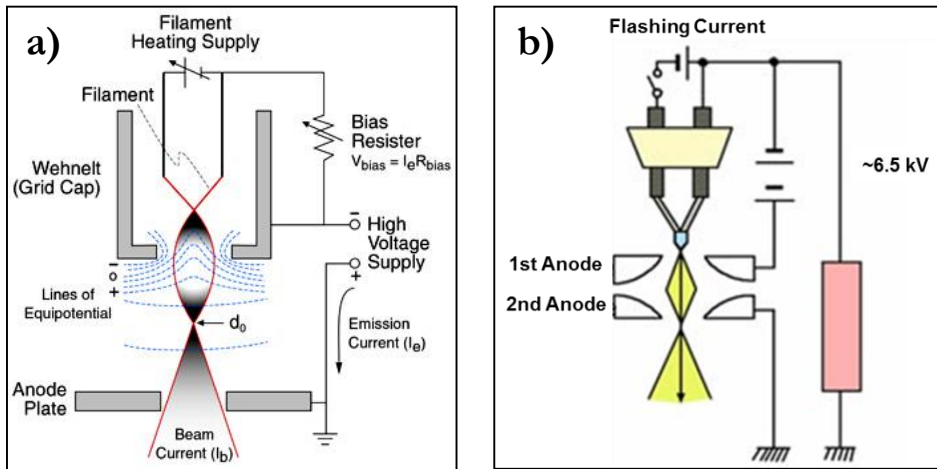


Figura 2.7 – Representación esquemática de un cañón termoiónico (a) y uno de efecto campo (b).

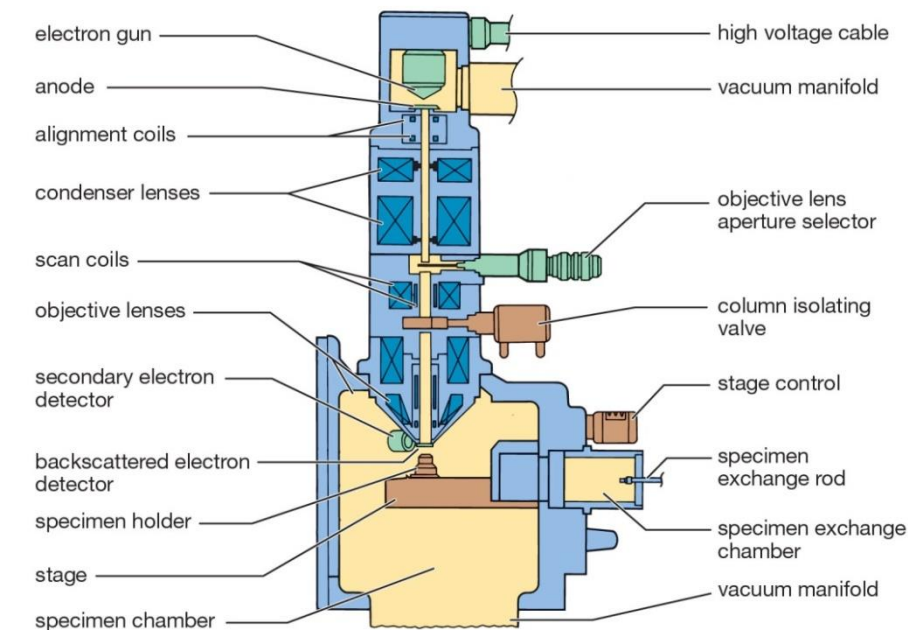
3.3.5. Arquitectura de un Microscopio Electrónico de Barrido

La arquitectura completa de un SEM (termoiónico o de efecto campo) consiste en:

- Una *columna electro-óptica*;
- Una *cámara de trabajo*, en la que se coloca la muestra;
- Un *sistema de detección* de electrones;
- Un *sistema informático* de elaboración y presentación de la imagen.

Una vez generados, los electrones que salen del cañón atraviesan verticalmente el resto de la columna electro-óptica formada por un sistema de aperturas y lentes magnéticas que se encarga de ajustar todos los parámetros geométricos (diámetro, distancia focal, astigmatismo) y electrónicos (densidad de corriente) del haz, para que cumpla todos los requerimientos según la aplicación (*fig. 2.8*). Posteriormente, la señal detectada producida por la interacción entre el haz y la muestra, es procesada a través de un ordenador que proporciona una reconstrucción de imagen de la superficie.

Parts of a scanning electron microscope



Source: JEOL U.S.A., Inc.

© 2011 Encyclopædia Britannica, Inc.

Figura 2.7 – Arquitectura de un microscopio electrónico de barrido convencional.

El complejo sistema dispone también de un corrector de astigmatismo (no mostrado en la *fig. 2.7*). Este sistema, que normalmente se integra en la parte intermedia de la columna, tiene la función de reducir significativamente el astigmatismo que representa un defecto típico de los microscopios electrónicos, generado por diversas imperfecciones (desperfectos de fabricación de las bobinas, falta de homogeneidad en los materiales, contaminaciones) que inducen unas asimetrías en los campos de lentes magnéticas. La dotación de un sistema adicional de bobinas de compensación ayuda a minimizar esta aberración.

Cabe destacar que para contener las posibles contaminaciones del filamento y limitar la contracción del libre recorrido medio de los electrones generados, la columna óptica necesita mantenerse en condiciones de UHV (ultra-alto vacío).

Anexa a la parte baja de la columna óptica se encuentra la *cámara de trabajo*, en la que se encuentra una plataforma motorizada (*stage*) sobre la que está montado un portamuestra (*specimen holder*), (*fig. 2.7*). Esta zona se mantiene en alto vacío ($\sim 10^{-6}$ – 10^{-7} mbar). Además de la muestra, en la cámara de trabajo se alojan los detectores de

electrones secundarios y o retrodispersos que recogen las señales de la interacción del haz de electrones con la muestra y una cámara de infrarrojos que proporciona una vista panorámica del interior de la cámara.

Durante el desarrollo de este trabajo de tesis se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido *Zeiss EVO50®* de emisión termoiónica basado en LaB_6 , instalado en la sala limpia del *Departamento de Física Aplicada III de la Universidad Complutense de Madrid*. De forma puntual se ha utilizado un microscopio de efecto campo (*JEOL JSM 7600F*) instalado en el *Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid*.

4. Caracterización Magnética

La caracterización magnética de las nanoestructuras de manganitas realizadas a lo largo de la tesis se ha llevado a cabo mediante el uso de un Microscopio de Fuerza Magnética (MFM), de la empresa Nanomagnéticas Instruments, compatible con un criostato que permite la realización de medidas en un rango de temperaturas de 2 K a 300 K, y bajo un campo magnético aplicado de hasta 5T (1.2T) en la dirección perpendicular (paralela) a la superficie de la muestra. Las puntas utilizadas son comerciales, *PPP-MFMR*, de *Nanosensors*. El equipo pertenece al grupo de investigación de la Prof.ra *Mar García Hernández* del *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid* y las medidas fueron realizadas por Dra. *Carmen Munuera*.

4.1 Microscopía de Fuerza Magnética (MFM)

El microscopio de fuerzas magnéticas (MFM) es un modo especial de operación del AFM. A rasgos muy generales, la principal diferencia es que empleamos una punta con un recubrimiento magnético para medir la interacción ente dicha punta y una muestra también magnética.

Fue introducido poco después del AFM, [10,11] y, desde principios de los años 90 ha sido ampliamente utilizado tanto por sus aplicaciones tecnológicas como por su resolución o versatilidad. También se ha usado como herramienta para el control de

calidad en grabación magnética. Actualmente sigue siendo una técnica muy extendida por su facilidad para estudiar gran variedad de muestras sin necesidad de preparación previa o condiciones ambientales especiales.

La forma de medir la interacción magnética, que es de largo alcance, se realiza en nuestro sistema con lo que se conoce como modo de dos pasadas o “*Retrace*”. Este método se basa en realizar dos barridos a la misma línea de la superficie en cada ocasión, una que se denomina primera pasada a pocos nm donde se mide la topografía, y la segunda pasada a distancias tales que se minimice la contribución de *Van der Waals*. En primer lugar se actúa tal y como ya se ha descrito de forma genérica para los modos dinámicos: la punta está oscilando a su frecuencia de resonancia con una amplitud dada. Se acerca hasta alcanzar el valor de amplitud correspondiente al *set-point*, de forma que, manteniéndola constante, se obtiene la imagen de topografía. Después de cada línea de topografía se aleja la muestra a la distancia que se denomina *Retrace Z lift*, típicamente 30 – 60 nm y se repite el mismo perfil grabado anteriormente. La elección del modo del segundo barrido se hace con el objetivo de minimizar la componente de topografía en cada caso, de tal forma que en este segundo *scan*, el movimiento de la punta se vea afectado únicamente por la fuerza de la interacción magnética local entre ambas.

5. Técnicas de Caracterización Eléctrica

Para ilustrar el proceso de caracterización de las propiedades eléctricas de las muestras de óxidos complejos objeto de esta tesis es necesario introducir primero algunos conceptos básicos de clasificación. Cabe destacar que todas las medidas efectuadas a lo largo de este trabajo han sido en régimen de *corriente continua* (DC) y en **función de la temperatura**.

La tipología de muestras fabricadas pertenece a tres categorías distintas:

- *Laminas delgadas* de espesor nanométrico y extensión milimétrica (dimensiones 5×5 mm²);
- *Micro y nanodispositivos planares* en forma de puentes;
- *Uniones Túnel Magnéticas* en forma de pilares micrométricos.

Esta diversificación impone la identificación y el uso de la técnica de caracterización eléctrica apropiada a cada tipo de muestra, en función también de los valores de resistencia medidos. Cada tipo de muestra, de hecho, dependiendo del tipo de las dimensiones laterales, del espesor, del material (o combinación de materiales que la constituyen), puede manifestar valores de resistencia *elevados* ($R > 1-10 \text{ k}\Omega$) o *bajos* ($R < 0.1-1 \text{ k}\Omega$). Este tipo de clasificación es puramente indicativo y solo se refiere al manuscrito.

Es importante notar que en la medida de señales de baja intensidad es imprescindible tener en cuenta los efectos de las interferencias electrostáticas que pueden producir importantes errores en la detección de la señal. Para minimizar los artefactos producidos por dichos campos se ha recurrido al apantallamiento electrostático del montaje experimental. Este se realiza mediante el empleo de cables micro-coaxiales que protegen el conductor a través del cual se lleva la señal y usando la carcasa metálica del dispositivo de medida como jaula de Faraday, para lo cual se conecta convenientemente a tierra.

5.1. Medidas con Corriente en el Plano (CIP)

❖ Medidas de películas delgadas de baja resistencia

Las curvas de resistencia frente a temperatura de materiales superconductores y de baja resistividad se han obtenido mediante el método de cuatro puntas, *Van der Pauw* [12]. La medida de la resistividad con este método se realiza situando cuatro contactos eléctricos sobre la superficie de la muestra. Por dos de ellos se introduce la corriente deseada, y a través de los otros dos se mide la caída de potencial provocada dentro de la muestra (medida de tipo CIP, ver *fig. 2.8*). De esta manera es posible calcular la resistencia de la muestra según la ley de *Ohm*: $R = V/I$.

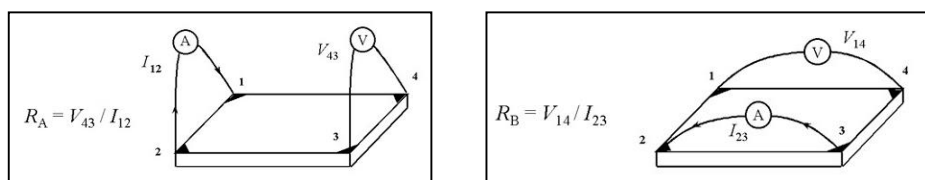


Figura 2.8 –Esquemática del montaje de medida empleando el método de cuatro puntas de *Van der Pauw*.

Gracias a esta configuración de medida se elimina la resistencia en serie de los contactos, hecho de vital importancia en medidas donde la resistencia del material es del orden de la resistencia de los contactos o menor. Este proceso se repite en cada punto de medida invirtiendo el sentido de la corriente, para así hallar un promedio de los valores de la resistencia y evitar la influencia de los efectos termoeléctricos en las soldaduras de los contactos. Los contactos se realizan mediante hilos de cobre barnizados de 50 μm soldados con indio sobre electrodos de plata evaporada. Se han utilizado fuentes programables *Keithley 2400* y *Keithley 2611* para proporcionar la corriente que pasa por la muestra, mientras que para la medición del voltaje se han empleado los nanovoltímetros *Keithley 181* y *Keithley 2182A*. Los equipos se controlan a través de un ordenador con una entrada GPIB y la medida queda automatizada mediante un programa desarrollado en entorno *National Instruments Labview 7* con la flexibilidad de poder realizar cambios rápidos en la corriente, inversiones de sentido y limitaciones de voltaje.

La conversión de la resistencia a resistividad, ρ se efectúa corrigiendo la geometría de la muestra a través del método de *Van der Pauw*:

$$1 = \exp\left(\frac{\pi \cdot t \cdot R_A}{\rho}\right) + \exp\left(\frac{\pi \cdot t \cdot R_B}{\rho}\right) \quad 2.9$$

donde t es el espesor de la muestra, ρ su resistividad, R_A y R_B son las resistencias medidas en ambas configuraciones representadas en la *fig. 2.8*.

❖ Medidas de micro y nanopuentes de óxidos

Para la determinación de la resistividad de los óxidos micro y nanoestructurados en forma de puentes, se han empleado dos métodos distintos de medida CIP:

- Método de las dos puntas (2W)
- Método de las cuatro puntas (*four wires*, 4W)

Se ha recurrido al uso de la técnica 2W cuando las resistencias de contacto han resultado ser óhmicas y despreciables frente a la resistencia propia del dispositivo (*fig. 2.9a*). En el caso en que no se hayan podido despreciar, ha sido imprescindible el uso del

método 4W para su eliminación (fig. 2.9b). En casos especiales, cuando se ha precisado una estimación del valor de la resistencia de contacto global (R_{cont}) se ha utilizado la fórmula: $R_{\text{cont}}=R_{2W}-R_{4W}$, donde R_{2W} y R_{4W} son las resistencias medidas respectivamente, con el método 2W y 4W.

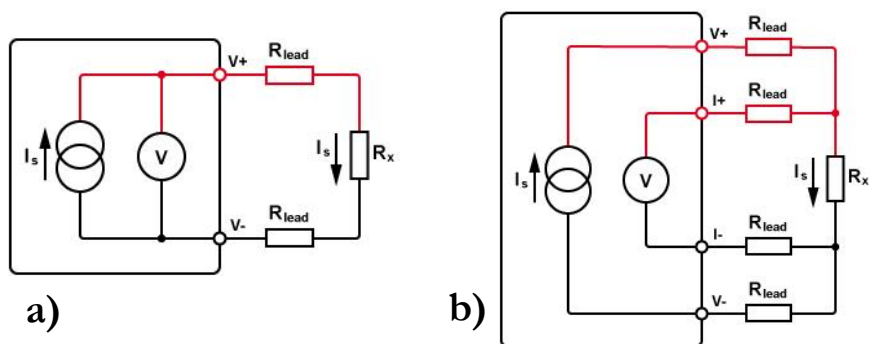


Figura 2.9 – Esquemas de las configuraciones de medida donde el dispositivo es representado por una resistencia R_x , y atravesado por una corriente I_s . Un voltímetro V se encarga de proporcionar una medida de voltaje en los extremos V_+ y V_- de los contactos indicados con R_{lead} . a) Método de las dos puntas (2W). b) Método de las cuatro puntas (4W).

Para el cálculo de la resistividad ρ de los micro y nanopuentes, una vez medido el valor de resistencia R del dispositivo, se aplica la 2ª Ley de Ohm:

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad 2.10$$

donde S es la sección del puente y l la distancia entre los electrodos de voltaje.

5.2. Medidas con Corriente Perpendicular al Plano (CPP)

Para la caracterización eléctrica de las uniones túnel magnéticas (MTJs) basadas en estructuras (pilares) perpendiculares, debido al tipo particular de geometría utilizada (véase el capítulo 6), se ha empleado el método de caracterización 2W, con corriente perpendicular al plano (CPP). Mediante comprobaciones previas se ha demostrado que la resistencia de contacto es realmente despreciable frente a la del dispositivo, con lo cual queda justificado el uso sistemático del método 2W.

5.3. Medidas de magneto-transporte en función de la temperatura: Criostato de Ciclo Cerrado de He

La mayoría de las medidas de magneto-transporte se han realizado en el laboratorio de medidas eléctricas del *Departamento de Física Aplicada III* de la *Universidad Complutense de Madrid* con el uso de un criostato de ciclo cerrado compuesto por un expansor de *Advanced Research Systems* (modelo: *DE-202*) acoplado con un compresor de helio fabricado por *APD Cryogenics* (modelo: *HC-2D*), refrigerado por agua. Este tipo de sistema funciona con la expansión de gas He de alta pureza comprimido en un ciclo de *Gifford McMahon* con la expansión a través de los capilares en dos pasos en 50 K y 8,5 K. La muestra se monta sobre un dedo frío metálico en contacto térmico con la segunda etapa. El sistema es evacuado por una bomba rotatoria capaz de alcanzar una presión inferior a 4×10^{-3} mbar, medida con un sensor de vacío de tipo *Pirani*. El sistema dispone de un termómetro de diodo de silicio, en contacto con el soporte de la muestra y calibrado para medir entre 12 K y 325 K. Un controlador *LakeShore 331*, conectado a una resistencia calefactora, se encarga de regular la temperatura con una precisión de 10 mK mediante la ayuda de un sistema PID (proporcional, integral, derivativo). El criostato va provisto de cables-micro-coaxiales conectados en una configuración con blindaje bucles abiertos, que se utiliza para facilitar una reducción de ruido en la fase de medida [13].

El sistema está acoplado a electroimán de *Oxford Instruments*, enfriado por agua, que es capaz de proporcionar un campo magnético en un rango entre ± 4.200 Oe. El electroimán está alimentado por una fuente *Kepko Bipolar Operation Power* a su vez controlada por un programa *Labview* a través de un ordenador conectado a la fuente por un puerto GPIB. La medida del campo magnético generado es proporcionada por un teslámetro *Magnet-Physik* constituido por un sensor *Hall* transversal.

5.4. Medidas de magneto-transporte en función de la temperatura: *Physical Properties Measurement System*

En los casos en que la utilización del criostato de circuito cerrado de helio haya resultado inadecuada por la temperatura mínima alcanzable o por el campo magnético

máximo proporcionado por el electroimán, se ha optado por el uso de un sistema de medidas de propiedades físicas, o PPMS, diseñado por *Quantum Design Inc.* (fig.2.10a) e instalado en el laboratorio del grupo de la Prof.ra *Mar García Hernández* del *Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid* (ICMM-CSIC). El PPMS es un equipo de extrema versatilidad que proporciona tanto las medidas magnéticas como las de resistividad en un rango de temperaturas entre 1.8 y 350 K, campo magnético entre ± 14 T. El sistema cuenta con rotador mecánico automatizado que permite regular la orientación de la muestra con respecto al campo magnético. La rotación puede ser con el campo dentro (*inplane*) y fuera del plano de la muestra (*out of plane*) dependiendo del montaje inicial y del tipo de soporte (*puck*) utilizado (fig.2.10b).

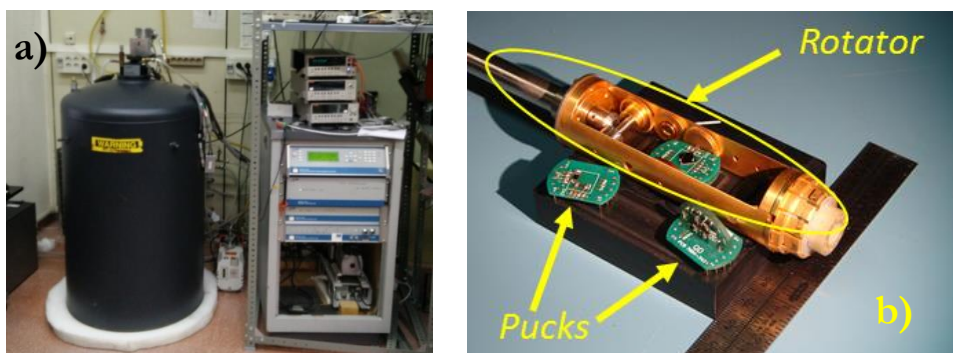


Figura 2.10 – a) Foto del PPMS de *Quantum Design Inc.*, utilizado para las medidas de magnetotransporte. b) Imagen que enseña el rotador mecánico y los diferentes tipos de puck utilizados.

6. Técnicas Litográficas

En el párrafo 4 se ha explicado como la radiación electromagnética (luz) y los electrones acelerados son capaces de proporcionar informaciones de carácter morfológico de la muestra. En este apartado se mostrará cómo estas radiaciones, bajo determinadas condiciones, pueden emplearse también para la implementación de técnicas de micro y nano fabricación por transferencia de patrones [14]. Dependiendo del tipo de radiación utilizada, estos procesos se conocen como:

- **Litografía electrónica** (basada en haces de electrones)
- **Fotolitografía** (basada en luz ultravioleta)

La elección entre la primera y la segunda se basa principalmente en el nivel de resolución requerido por el patrón en la fase de fabricación. En condiciones normales, para la realización de patrones micrométricos de este trabajo de tesis, se ha utilizado la técnica de fotolitografía mientras que para la definición de patrones que exijan una resolución inferior a $0.5 - 1 \mu\text{m}$ de tamaño, debido a los límites de resolución impuestos por la longitud de onda de la luz ultravioleta, (véase el *párrafo 3.4* de este capítulo) ha sido imprescindible el uso de la técnica de litografía electrónica. Esto es porque, como discutido en el *párrafo 4.3*, los electrones acelerados alcanzan longitudes de onda extremadamente pequeñas con respecto a las de la radiación visible o ultravioleta.

Ambas técnicas, de las que se hablará extensamente en *capítulo 3*, son conceptualmente similares y se basan en la transferencia de un patrón sobre una capa de un material sacrificial (*resina*) sensible al tipo de radiación utilizada, que será removido una vez aplicado un tratamiento (deposición, implantación o grabado) al patrón transferido. Generalmente las resinas más comunes suelen estar constituidas por polímeros. El tipo de polímero adecuado es el que manifiesta simultáneamente propiedades como:

1. *Sensibilidad adecuada a la radiación;*
2. *Buena adhesión al sustrato y la facilidad de su retirada después del proceso de deposición o grabado;*
3. *Elevada temperatura de transición vítrea (T_g);*
4. *Buena resistencia a los reactivos en caso de proceso de grabado.*

Existen en el mercado diferentes familias de resinas:

- **Resinas de litografía electrónica**
(sensibles a la irradiación por electrones);
- **Fotoresinas**

(sensible a la irradiación por fotones UV);

- **Resinas híbridas**

(sensible tanto a los electrones como a los fotones UV).

Además, debido al tipo de interacción entre la radiación y el tipo de polímero utilizado, cada familia se divide a su vez en dos grandes categorías: resinas *positivas* y *negativas*.

Las **resinas positivas** son en las que la irradiación provoque la ruptura de las cadenas poliméricas en monómeros. Esto convierte la parte expuesta soluble en un líquido determinado, denominado *revelador* mientras que deja intacta la parte no expuesta (área en la que los polímeros se quedan intactos).

En las **resinas negativas** sucede lo contrario, ya que la irradiación de las cadenas de estos polímeros especiales genera enlaces extra entre las propias cadenas. Esto da lugar a que la parte expuesta quede formada por aglomerados poliméricos, de peso molecular elevado, que son insolubles al revelador mientras que las cadenas no expuestas lo son (fig. 2.11).

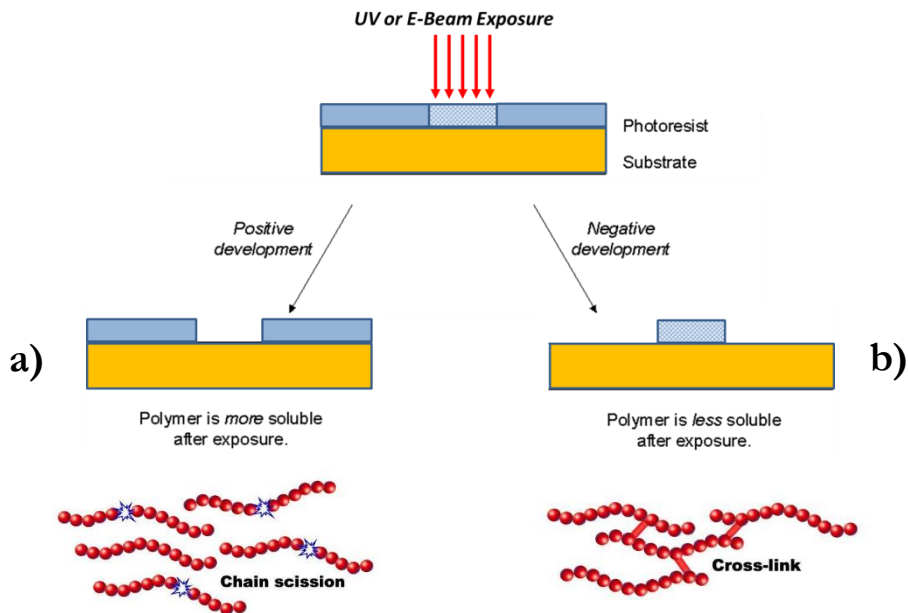


Figura 2.11 – Representación esquemática de un proceso de litografía. **a)** La resina (positiva) expuesta exhibe la ruptura de las cadenas poliméricas original. Tras el proceso de revelado la parte expuesta se disuelve. **b)** la resina (negativa) desarrolla nuevos enlaces entre las cadenas poliméricas tras la exposición. Un proceso de revelado disuelve las zonas no expuestas de la resina, de menor peso molecular.

Es importante hacer notar que aunque la gran mayoría de las resinas están basadas en productos orgánicos, hay otras que por sus propiedades de resistencia física y química se utilizan para la litografía electrónicas o de ultravioleta extrema ($\lambda < 157$ nm) que son de naturaleza inorgánica. Estas son resinas de tonalidad negativas, de elevada resolución, basadas en monómeros de *Hidrógeno Silsesquioxano* (HSQ) [15,16]. La interacción entre la radiación y este compuesto provoca una reacción capaz de liberar la mayoría de los hidrógenos de la estequiometría dando lugar a un compuesto basado en dióxido de silicio (de aquí su resistencia a los ataques tanto químicos como físicos).

6.1 Equipo de Litografía Electrónica

Los procesos de litografía electrónica se han realizado en mediante el uso del equipo de litografía por haz de electrones *Raith 50* (de *Raith GmbH*), *fig.2.12*. Este sistema se basa en un microscopio electrónico de barrido *Zeiss Evo50* (*apartado 4.3.8.*) al que la empresa *Raith* le ha añadido:

- un módulo externo (que gestiona la deflexión del haz de electrones para dar lugar a la exposición del patrón);
- un supresor de haz (*beam blanker*);
- un *stage* móvil controlado por un interferómetro laser;

Este tipo de sistema permite el diseño de patrones litográficos *vía software* que posteriormente el *generador de patrones* se encarga de exponer sobre el sustrato, alcanzando una **resolución máxima nominal de ~50 nm**.

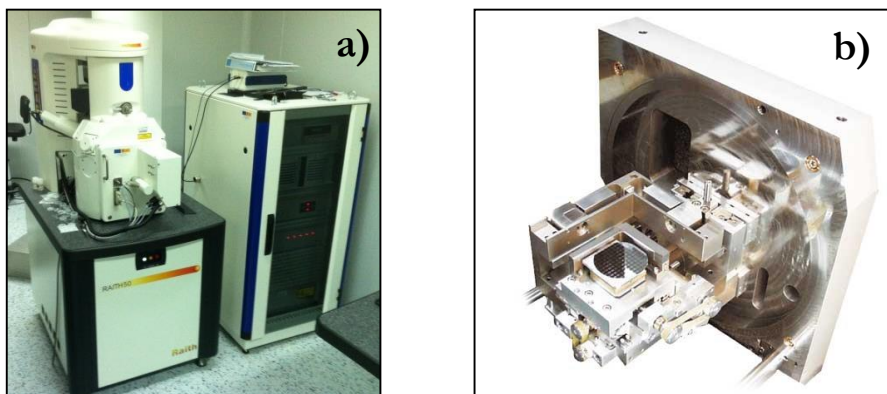


Figura 2.12 – Sistema de litografía electrónica Raith 50. **a)** En la parte izquierda se observa el SEM Zeiss EVO50, en la parte derecha es visible el módulo de litografía diseñado por Raith. **b)** Foto del interferómetro laser que controla la posición del *stage*, colocado en el interior de la cámara de trabajo.

6.1.1. Generación de patrones: concepto básicos

El equipo de litografía Raith 50 emplea una estrategia de exposición de tipo *vectorial*. Este modo de operar se basa en mantener el porta muestra en una posición fija mientras el haz de electrones es deflactado sobre la superficie la muestra hasta la completa exposición el patrón de lo que se le denomina *campo de escritura* o *write-field* (WF).

El *campo de escritura*, por definición se representa como un área cuadrada que delimita la máxima deflexión posible del haz de electrones. Típicamente este área es de tamaño variable entre $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ y $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Es importante notar que la elección de un *write-field* superior a $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, debido a un excesivo ángulo de deflexión del haz, afecta sensiblemente a la resolución de la litografía final. Junto con el concepto de campo de escritura se define el *área de trabajo* o *working area* (WA).

El *área de trabajo* representa la superficie total ocupada por el motivo que se pretende litografiar.

Basándonos en estas definiciones, se pueden dar los siguientes casos:

- $WA \equiv WF$
- $WA > WF$

El primer caso es el más favorable debido a que el instrumento no necesita cumplir ningún desplazamiento del *stage* durante la exposición (*fig. 2.12a*). En el segundo caso, nos encontramos con un área de trabajo compuesta por un número entero de campos de escritura. Esto implica que la litografía tiene que basarse en pasos de exposición-desplazamiento-exposición... Un proceso de este tipo, por lo tanto, implica un movimiento preciso del porta muestra que permita solapamiento (*stitching*) idealmente sin errores de los diferentes campos de escritura adyacentes (*fig. 2.12b*).

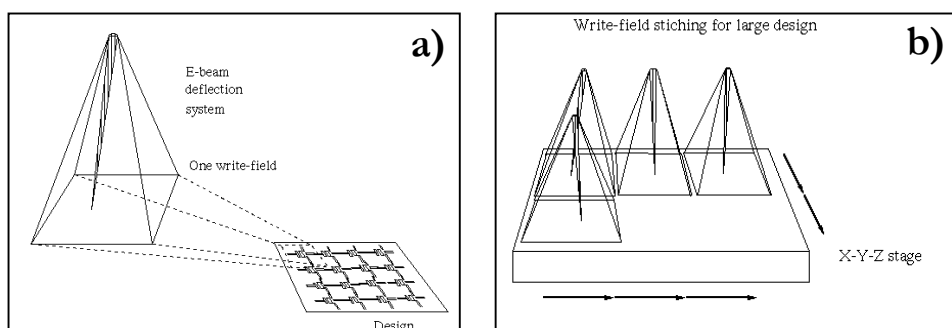


Figura 2.12 – *a*) Campo de escritura (WF) individual: esquema de la geometría de la deflexión del haz de electrones. *b*) Secuencia ordenada de WF cuando la exposición global del patrón se compone por un área de trabajo que es mayor que la del propio WF.

Con el objetivo de limitar al máximo el fenómeno distorsivo de *stitching*, el *Raith 50* recurre al uso del interferómetro laser instalado en el interior de la cámara de trabajo. Este dispositivo proporciona una medida de la posición del *stage* con precisión nanométrica, lo cual permite un desplazamiento controlado y de elevada reproducibilidad del porta muestra (solidaria al propio *stage*). Un procedimiento de la alineación del campo de escritura (*write-field alignment*) guiado por la aplicación *software*, facilita la detección y la corrección por parte del sistema de litografía de parámetros fundamentales como la posición relativa de muestra con respecto al *stage*, el ángulo de rotación y la magnificación [17].

Otra característica relevante del sistema *Raith 50* es su método de escritura que es de tipo *pixel-by-pixel*, lo cual implica una escritura por puntos de los motivos del patrón, dentro de cada *write-field*. Estos puntos de exposición están separados por una distancia nanométrica (*step-size*) definida por el usuario al principio de cada exposición, en base a las necesidades del patrón a litografiar [17]. En cada punto el haz de electrones

tiene que mantenerse un tiempo determinado (*dwell-time*, T_{dwell}) suficiente para irradiar adecuadamente la resina utilizada. El supresor de haz o *beam blanker*, se encarga de parar la irradiación de la muestra entre la exposición de dos puntos consecutivos. Es ahora necesario introducir el concepto de ***dosis de exposición***, que representa la cantidad mínima de carga necesaria por cada punto para lograr la completa ruptura (o la completa unión) de los polímeros de la resina positiva (o negativa). El parámetro de dosis es fuertemente dependiente de la sensibilidad y del espesor de la resina, del voltaje de aceleración de los electrones y del tipo de sustrato utilizado (por su interacción con los electrones primarios).

En base a estas definiciones, es posible pensar en un patrón litográfico como un conjunto de figuras geométricas compuestas por tres objetos primitivos como: puntos, líneas y áreas. Esto da lugar a una definición más extensa y completa de la dosis, resumida en la *fig. 2.13*.

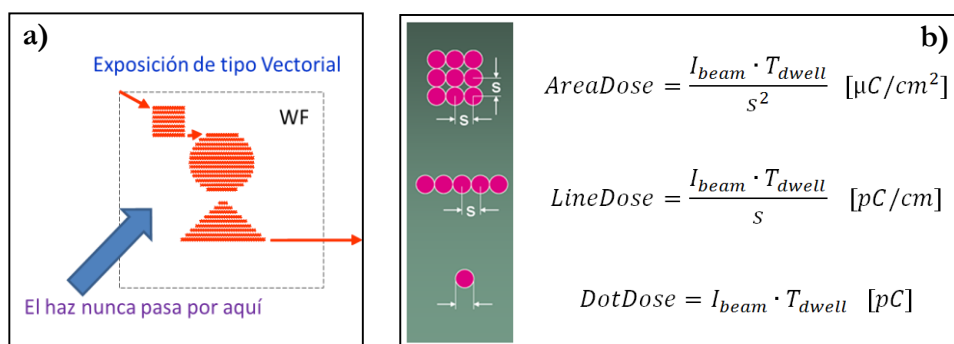


Figura 2.13 – *a)* Exposición de tipo vectorial en el interior de cada WF. Las flechas rojas indican la trayectoria del haz que solo pasa por las zonas de exposición del patrón. *b)* Definición de los distintos tipos de dosis (área, línea, dot).

6.2 Equipo de Fotolitografía

La realización de todo tipo de patrones micrométricos que no requieran el uso de la litografía electrónica se han procesado por medio del uso de un equipo de fotolitografía *Karl Suss Mask Aligner* modelo: *MJB3 UV400*, instalado en la sala de fotolitografía del *Departamento de Física Aplicada III* de la *Universidad Complutense de Madrid*.

La idea en la que se basa la litografía óptica, que se ampliará con todo detalle en capítulo 3, es la transferencia de un patrón deseado sobre una fotoresina, mediante el uso de luz ultravioleta y de una máscara mecánica que se interpone entre la muestra y la fuente de radiación.

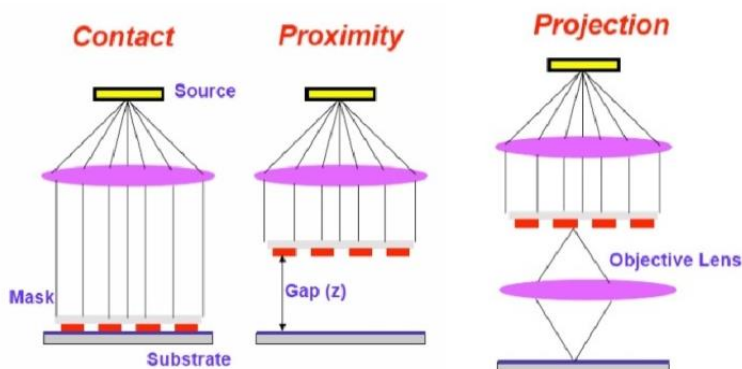


Figura 2.14 – Esquema de las técnicas de fotolitografías estándar.

Existen diferentes técnicas de exposición del patrón litográfico clasificadas como: *litografía de contacto*, de *proximidad* y de *proyección* (fig. 2.14).

Las dos primeras son largamente utilizadas en la investigación (como es el caso de este trabajo) por su versatilidad y bajo coste. Ambas proporcionan un patrón de magnificación $1\times$, es decir, reproducen el motivo en tamaño original impreso en la máscara de origen. La principal ventaja de la litografía de contacto frente a las otras es que, debido a la distancia (*gap*) nula o depreciable de la máscara con respecto a la resina, el fenómeno de difracción de la luz se ve reducido, lo cual proporciona una mayor resolución ($\sim 0.5\text{-}1\text{ }\mu\text{m}$) frente a la litografía de proximidad ($\sim 1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$) [14]. Sin embargo el contacto directo de la máscara con la muestra da lugar, a corto plazo, a una degradación importante de los motivos.

La litografía de proyección es la más utilizada en la industria microelectrónica y permite litografiar a gran escala, con resolución elevada. Gracias al sistema de lentes ópticas oportunamente diseñadas, permite exposiciones reducidas ($4\times$, $5\times$) del motivo original impreso en la máscara.

7. Referencias

- [1] U. Poppe, N. Klein, U. Dähne, H. Soltner, C. L. Jia, B. Kabius, K. Urban, a. Lubig, K. Schmidt, S. Hensen, S. Orbach, G. Müller, and H. Piel, *J. Appl. Phys.* **71**, 5572 (1992).
- [2] O. Nakamura, E. E. Fullerton, J. Guimpel, and I. K. Schuller, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 120 (1992).
- [3] D. M. Kelly, E. E. Fullerton, J. Santa-Maria, and I. K. Schuller, *Scr. Metall. Mater.* **33**, 1603 (1995).
- [4] A. Guinier, *X Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies* (Dover Publications, 1994).
- [5] N. W. Aschcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (HRW International Editors, Hong Kong, 1987).
- [6] E. E. Fullerton and I. K. Schuller, **45**, 9292 (1992).
- [7] URL: [Http://chms.engineering.ucdavis.edu/research/amcat/images/PANalytical1](http://chms.engineering.ucdavis.edu/research/amcat/images/PANalytical1)
- [8] URL: [Http://www.gla.ac.uk/schools/ges/research/researchfacilities/isaac/services/scanningelectronmicroscopy/](http://www.gla.ac.uk/schools/ges/research/researchfacilities/isaac/services/scanningelectronmicroscopy/)
- [9] O. Scherzer, *Zeitschrift Fur Phys.* **101**, 593 (1936).
- [10] J. J. Sáenz, N. García, P. Grütter, E. Meyer, H. Heinzelmann, R. Wiesendanger, L. Rosenthaler, H. R. Hidber, and H. J. Güntherodt, *J. Appl. Phys.* **62**, 4293 (1987).
- [11] Y. Martin and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1455 (1987).
- [12] L. J. van der Pauw, **13**, (1958).
- [13] F. Montaigne, F. Nguyen Van Dau, and a. Schuhl, *J. Magn. Magn. Mater.* **217**, 231 (2000).
- [14] I. Brodie and J. J. Murray, *The Physics of Micro/Nano-Fabrication* (1992).
- [15] H. Namatsu, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **16**, 69 (1998).

- [16] E. Grigorescu, M. C. van der Krogt, C. W. Hagen, and P. Kruit, *Microelectron. Eng.* **84**, 822 (2007).
- [17] Raith GmbH, editor: *Raith Manual Reference* (2007).

Técnicas de Micro y Nanofabricación

1. Introducción

El estudio de las propiedades físicas de los materiales en escalas micro y nanométricas requiere el empleo de un conjunto de sofisticadas técnicas de micro y nanofabricación. Para entender el contexto de la nanoestructuración hay una cuestión importante a tener en cuenta: mientras el crecimiento de películas delgadas permite un control sub-nanométrico en una dirección (la de crecimiento), las otras dos dimensiones son muchos más complicadas de fabricar con el mismo nivel de precisión [1]. El campo de la micro y nanofabricación está constantemente focalizado en la búsqueda del incremento de la complejidad y de la densidad de dispositivos por unidad de *chip*. Estos importantes objetivos se pueden conseguir solo utilizando técnicas adecuadas que permiten reducir las dimensiones del dispositivo de manera controlada. Típicamente, para la definición de patrones bidimensional sobre la superficie de la muestra, se utilizan procesos de litografía, que actualmente representan el paso más importante de definición de patrones.

La palabra *litografía* procede del griego λίθος, lithos, "piedra" y γράφειν, gràphein, "escribir" y generalmente indica un procedimiento de reproducción mecánica de

imágenes. Hoy en día se utiliza comúnmente tanto en el arte como en la ciencia, en el campo de la micro y nanofabricación.

Un proceso de litografía consiste esencialmente en la transferencia de un determinado patrón desde una máscara (física o digital) a un material sensible a los fotones (y/o electrones) denominado resina o *resist*, que previamente se deposita sobre la superficie de la muestra (sustrato) mediante un recubrimiento por centrifugación. Dependiendo de la naturaleza de la resina podemos identificar dos tipos fundamentales de litografías:

▪ Litografía **positiva**

En la que la porción de resina (óptica o electrónica) expuesta es la que será eliminada por el proceso de revelado (apartados 2.3.4. y 2.4.4 de este capítulo). Esto implica que la superficie expuesta corresponde a la superficie de la muestra que se quiere tratar posteriormente (mediante un comido o una deposición).

▪ Litografía **negativa**

En tipo de litografía, la porción de resina (óptica o electrónica) expuesta corresponde a la superficie de la muestra que se quiere proteger ya que el proceso de revelado elimina únicamente la porción de resina no expuesta.

Debido a las limitaciones impuestas principalmente por la longitud de onda de la luz (rayos X o UV), la litografía óptica convencional se sustituye por la litografía de haz de electrones cuando se necesita resolución en escala nanométrica. Después de transferir el patrón en la resina, la fracción sin proteger de la superficie de la muestra se somete a un proceso aditivo (deposición por pulverización catódica, evaporación en vacío, oxidación, dopaje superficial) o sustractivos (ataque húmedo o grabado en seco), que se describen a continuación.

Una vez finalizado el proceso de fabricación del dispositivo es necesario acceder eléctricamente a ello para poder llevar a cabo el proceso de medición. Cuando el tamaño de los electrodos metálicos a contactar es inferior a $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, la soldadura manual resulta impracticable, por lo tanto es imprescindible recurrir a la técnica de

microsoldadura por ultrasonidos (conocida como *wire-bonding*), que se detallará al final del capítulo.

Cabe destacar que, debido a los estrictos requerimientos del procesado de las muestras en términos de limpieza, todos los procesos de litografía han sido realizados en el interior de la sala blanca (de clase 10000) y de la sala de fotolitografía (de clase 100) del *Departamento de Física de Aplicada III* de la *Universidad Complutense de Madrid*. El proceso de microsoldadura se ha realizado en la sala limpia del *GMME* del Prof. *Enrique Iborra* de la *Universidad Politécnica de Madrid*.

2. Generación de Patrones: Técnicas de Litografía

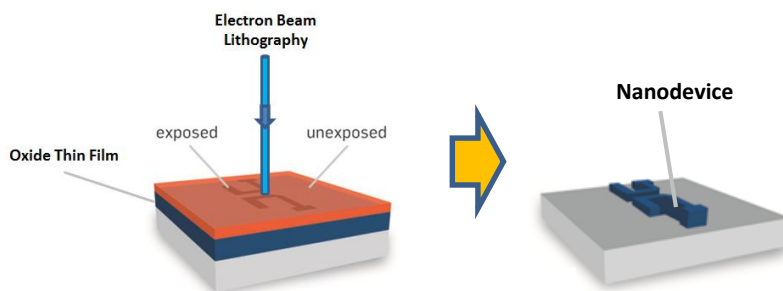
Como explicado anteriormente, el proceso de litografía representa la técnica de fabricación por excelencia en la micro y nanofabricación. Existe una gran variedad de técnicas litográficas; las más comunes son: la óptica, la electrónica, la litografía por haz de iones, la nanoindentación y la nanoimpresión. La elección de una en lugar de otra depende en gran medida de las características del dispositivo a fabricar (formas, dimensiones), de los materiales involucrados en el proceso, de las posibles contaminaciones, del tiempo de fabricación, etc.. En este trabajo de tesis, nos centraremos únicamente en las técnicas de litografía óptica y electrónicas ya que son las únicas que se han utilizado para la realización de las muestras.

Tanto el proceso de litografía óptica como electrónica, implican conceptualmente la misma tipología y el mismo número de pasos, que se enumeran a continuación:

- 1) *Limpieza del sustrato;*
- 2) *Deposición y curado de la resina;*
- 3) *Exposición del patrón litográfico;*
- 4) *Revelado de la resina (develop);*
- 5) *Procesos aditivos o sustractivos;*
- 6) *Eliminación de la resina (liftoff).*

Es importante destacar que, en la mayoría de los casos tratados en este trabajo de tesis, salvo excepciones esporádicas, se han empleado por lo menos dos etapas de litografía: la primera etapa se ha utilizado exclusivamente para la definición, mediante comido húmedo o seco, del patrón deseado sobre las películas delgadas de óxidos complejos (típicamente por litografía electrónica, *fig. 3.1a*) y la segunda para la deposición de los contactos metálicos (por fotolitografía, *fig. 3.1b*).

a) Definición del Nanodispositivo



b) Definición de los Contactos Metálicos



Figura 3.1 – *a*) Nanodispositivo como resultado de la litografía electrónica. *b*) Esquema de la fotolitografía para definición del patrón de contactos metálicos del nanodispositivo al “mundo real”. Imagen adaptada de [2].

2.1 Limpieza de las Muestras

La limpieza del sustrato representa un punto crucial para el éxito del proceso ya que cualquier impureza, partícula o material residual podría comprometer la adhesión de la resina y/o limitar la resolución del proceso de litografía. Para ello generalmente, cuando no se mencione otro diferente, se da por asumido un tratamiento estándar de 5

minutos en ultrasonidos en un baño de **acetona** y otros 5 minutos en **isopropanol** (ambos de pureza $\geq 99.5\%$, proveedor: *Sigma-Aldrich*). Posteriormente se procede con un secado rápido con un flujo continuo de nitrógeno industrial (pistola de N_2). De esta manera se garantiza la eliminación de los posibles residuos orgánicos o simples motas de polvo que se hayan podido depositar sobre la superficie de la muestra por exposición a la atmosfera.

2.2 Deposición y Curado de la Resina

Una vez ultimada la limpieza del sustrato, se procede con la deposición de la resina. Este proceso se realiza por medio de una técnica de centrifugación denominada *spin-coating* que consiste en un cilindro metálico hueco rotante (de velocidad variable típicamente entre 100 y 10.000 rpm) con un orificio sobre el que se apoya el sustrato (fig. 3.2). Este último sella el orificio que a su vez se encuentra conectado a un sistema de vacío (bomba de paletas).

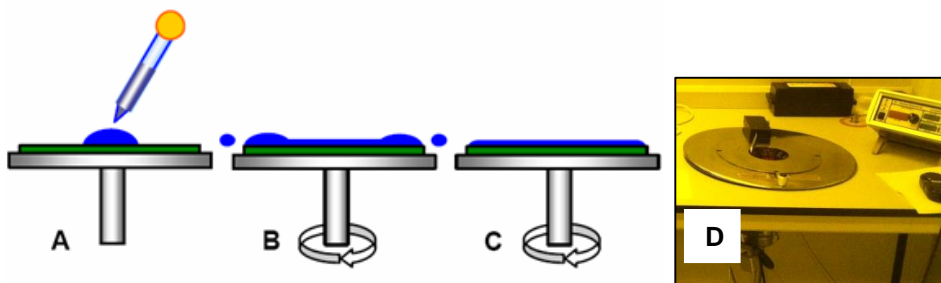


Figura 3.2 – Proceso de Spin-Coating. **A)** Deposición de la resina. **B)** Fase de aceleración. Distribución y expulsión de la resina sobrante. **C)** Fase a velocidad angular constante. Adelgazamiento (idealmente) uniforme de la resina. **D)** Spinner en dotación al Departamento de Física Aplicada III de la UCM.

Al activar el sistema de rotación, mediante un interruptor, el sistema de vacío entra en acción asegurando la muestra en su posición original. El sistema de rotación está conectado a un controlador que permite regular todos los parámetros fundamentales que garantizan la gestión óptima del proceso de deposición. Tales parámetros son:

- Aceleración de arranque
- Velocidad de rotación
- Tiempo de rotación

- Tiempo de deceleración

El recubrimiento del sustrato, por lo tanto, comienza con la deposición, mediante una pipeta de plástico desechable, de una gota de resina ($\sim 40 \mu\text{l}$) sobre un sustrato estándar de $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Durante el proceso de aceleración, la resina se extiende por toda la superficie del sustrato facilitando incluso la autoeliminación del exceso de la misma por centrifugación (*fig. 3.2B*). En la fase a velocidad de rotación constante (generalmente de duración entre 15 y 60 segundos) la resina es capaz de extenderse de manera uniforme, dando lugar a una capa de espesor reproducible y suficientemente homogéneo, a pesar de la diferente velocidad periférica que experimenta cada punto de la muestra. Este último factor, de hecho, provoca una variación de espesor de algunas decenas de nanómetros entre el centro (donde la velocidad periférica es nula) y un radio intermedio del sustrato, que generalmente no afectan al éxito de la litografía. Sin embargo, el mayor problema se presenta en el perímetro de la muestra, ya que allí la resina moja el borde del sustrato generando una acumulación no deseada de la misma, que en muchas ocasiones supera varias veces el espesor promedio de la deposición (*fig. 3.3*). Claramente este comportamiento real reemplaza el esquema ideal representado en *fig. 3.2c*.

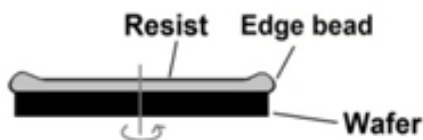


Figura 3.3 – Acumulación no deseada de resina en el borde del sustrato, durante la deposición.

Este fenómeno, afortunadamente, no afecta al proceso de litografía electrónica debido a que en ésta no es necesario poner en contacto la muestra con una máscara mecánica para llevarlo a cabo. Por el contrario, sí es imprescindible evaluar cómo lidiar con este problema a la hora de someter la muestra a un proceso de fotolitografía. Como se explicará en el *apartado 2.4*, la fotolitografía convencional requiere la utilización de una máscara mecánica. Dependiendo del tipo de resolución requerida y de la técnica empleada (modo contacto, proximidad o proyección, mostrados en cap. 2) la máscara tiene que colocarse a una distancia específica de la muestra. Si se requiere una litografía

de contacto, los bordes del sustrato que presenten una acumulación importante de resina pueden constituir un grave obstáculo. Dado que por lo general la finalidad de la fotolitografía en este trabajo ha sido la de depositar contactos metálicos sobre las micro o nanoestructuras anteriormente definidas mediante litografía electrónica, la imposibilidad de establecer un contacto entre la máscara y la muestra no constituye ninguna limitación ya que para este tipo de patrones macroscópicos no se necesita la máxima resolución posible. De hecho, se prefiere incluso evitar el contacto para preservar la integridad de los motivos metálicos impresos en la propia máscara. Sin embargo, en aquellos casos en los que se necesite hacer una litografía positiva y en los que resulte imprescindible el modo contacto, es posible realizar una primera fotolitografía con la que se posibilita la eliminación de la zona que presente un espesor de resina que exceda a los estándares deseados.

Por completitud, es importante tratar brevemente otros dos posibles efectos indeseados que pueden aparecer a raíz de un proceso de *spin-coating*. La *fig. 3.4* muestra como un defecto puntual (mota de polvo o imperfección localizada del sustrato) puede afectar de manera extensa el espesor de resina depositado alrededor del propio defecto. En particular se observa un “efecto sombra”, una acumulación resina por la zona más próxima al centro de rotación del sustrato y un adelgazamiento de la misma en posiciones más alejadas. Este fenómeno, cuando no es causado por defectos propios del sustrato, puede proceder de una limpieza inadecuada o por la presencia de partículas en la resina o pipeta desechable.

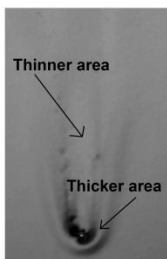


Figura 3.4 – Inhomogeneidades en el espesor de la resina durante el proceso de deposición por centrifugado, debido a la presencia de un defecto puntual como una mota de polvo u otro material residual [3].

Asumiendo una deposición satisfactoria, el paso siguiente es un *curado* de la muestra (*soft-bake*). Este proceso consiste en el practicar un recocido del sustrato, por medio de

una placa calefactora dotada de un termostato, a una temperatura que varía según el tipo de resina y que típicamente no supera los 180°C, causando la solidificación de la resina con la consecuente completa evaporación de su propio disolvente (fig. 3.5).

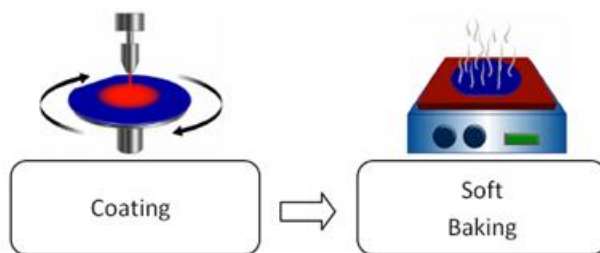


Figura 3.5 – Proceso de curado del sustrato después de la deposición por *spin-coating*. Imagen adaptada de [4].

La búsqueda de los parámetros óptimos de deposición consiste en la correcta elección y combinación de los distintos factores que dan lugar a una deposición homogénea, de espesor controlado, reproducible y con defectos reducidos. Debido a la distintas propiedades de cada resina (densidad, viscosidad, adhesión, etc. [5]) combinada con la distintas características de los diferentes sustratos (rugosidad, grado de hidrofobicidad o hidrofiliidad), resulta imprescindible el desarrollo de recetas exclusivas para cada proceso.

En la *tabla 3.1* se muestran los parámetros para las diferentes resinas depositadas en la sala de litografía con luz amarilla y con una temperatura constante de 18°C.

Resina	SPR700	nLof-2070	ma-N2403	PMMA 950K A4	PMMA 950K C2	XR1541**
Fabricante	Microresist	Microchemicals	Microresist	MicroChem		Dow Corning
Tonalidad	Positiva	Negativa		Positiva		Negativa
Tipo de Resina	Óptica		Óptica y Electrónica	Electrónica		
Velocidad de Rotación	5-7 krpm	5.5-6.5 krpm	4-8 krpm	3-8 krpm	8 krpm	4-8 krpm

Espesor promedio	1.3-1 μm	900-700 nm	300–190 nm	400-280 nm	~50 nm	200-60 nm
Tiempo de Curado	90 sec.	70 sec./2 min.*	90 sec.	90 sec.	90 sec.	4 min.
Temperatura de Curado	110°C	115°C	90°C	180°C***	180°C***	80°C

Tabla 3.1 – Parámetros óptimos de deposición de las diferentes resinas ópticas y electrónicas sobre sustratos de STO, LCMO, LSMO y YBCO.

(*) La resina óptica **nLof-2070** requiere un segundo proceso de curado a una temperatura de 115°C durante 2 minutos, posteriormente a la fase de exposición a la radiación ultravioleta. Sin este paso al revelar la resina se disolvería por completo, invalidando el proceso de litografía.

(**) Debido a que la resina electrónica **XR154I**, al ser un compuesto inorgánico (HSQ) que se convierte mayoritariamente en SiO_2 durante la exposición a los electrones, es imprescindible depositarla por encima de una capa delgada (~50nm) de **PMMA C2** para poder realizar exitosamente el proceso *liftoff*.

(***) Una temperatura de curado tan elevada no es compatible con las propiedades del YBCO, que enseguida pierde oxígeno de la red, degradando irreversiblemente sus propiedades superconductoras.

Además de los valores tabulados hay que tener en cuenta los tiempos de aceleración (2.2 sec.) y deceleración (1.6 sec.) del *spin-coater* que se han mantenido constantes ya que han resultado ser idóneos para todas las deposiciones realizadas.

2.3 Litografía por Haz de Electrones

El proceso de definición de dispositivos nanométricos basados en manganitas y cupratos ha sido realizado por litografía electrónica. Como se ha explicado en el capítulo 2, la resolución nominal del equipo de litografía electrónica *Raith50* es de ~50 nm. También se ha descrito la importante relación existente entre el tamaño del campo de escritura (*write-field*) y la resolución del patrón generado. Se puede resumir este concepto afirmando que: *a un aumento del tamaño del campo de escritura, corresponde un empeoramiento de la resolución del patrón litográfico*. El compromiso óptimo se basa en la elección de un campo de escritura suficientemente grande como para minimizar el número de desplazamientos del porta muestras (para limitar los fenómenos de *stitching*) y que contextualmente sea suficientemente pequeño como para garantizar el nivel de resolución requerida. Minimizar el número de desplazamientos significa también reducir el tiempo de uso del equipo de litografía, con consecuente incremento de la eficiencia del proceso.

En este trabajo de tesis, debido al tamaño reducido de las nanoestructuras diseñadas, se ha utilizado siempre un campo de escritura de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Este tipo de *write-field* garantiza la máxima resolución del patrón litográfico y es suficientemente extenso como para permitir la deposición de contactos mediante un rápido proceso de fotolitografía (párrafo 2.4).

Una vez identificados los requerimientos básicos como el tipo de patrón a litografiar, sus dimensiones, el campo de escritura y el tipo de resina (positiva o negativa), es imprescindible efectuar toda una serie de ajustes preliminares del *setup* litográfico, que se detalla a continuación.

2.3.1. Generación de patrones litográficos: máscaras digitales

Todos los procesos de litografía se basan en la transferencia de un determinado patrón litográfico de una máscara (que contiene el dibujo deseado) al sustrato. Las máscaras pueden ser físicas o digitales, dependiendo del tipo de proceso litográfico considerado. Las máscaras físicas generalmente son elementos caros, poco versátiles, cuyo patrónes son fijos y no se pueden modificar. El sistema de litografía por haz de electrones *Raith50* prevee una gestión completamente informatizada de todos sus parámetros, que habilita el diseño digital de las máscaras litográficas con patrones arbitrarios. La *fig. 3.6* muestra el tipo y la versión de software de gestión del proceso litográfico.

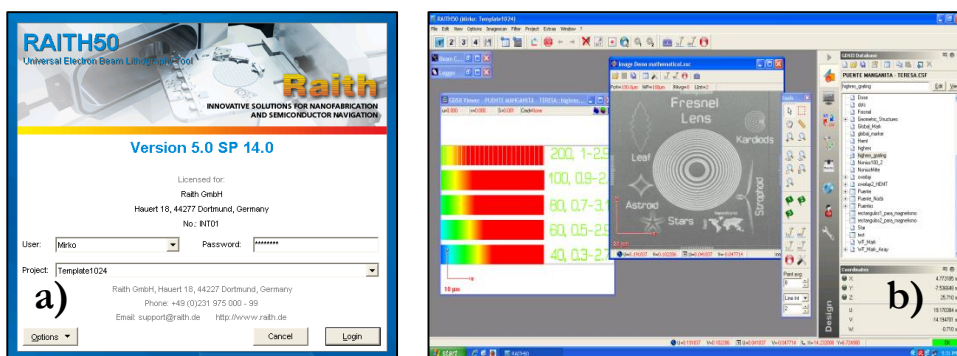
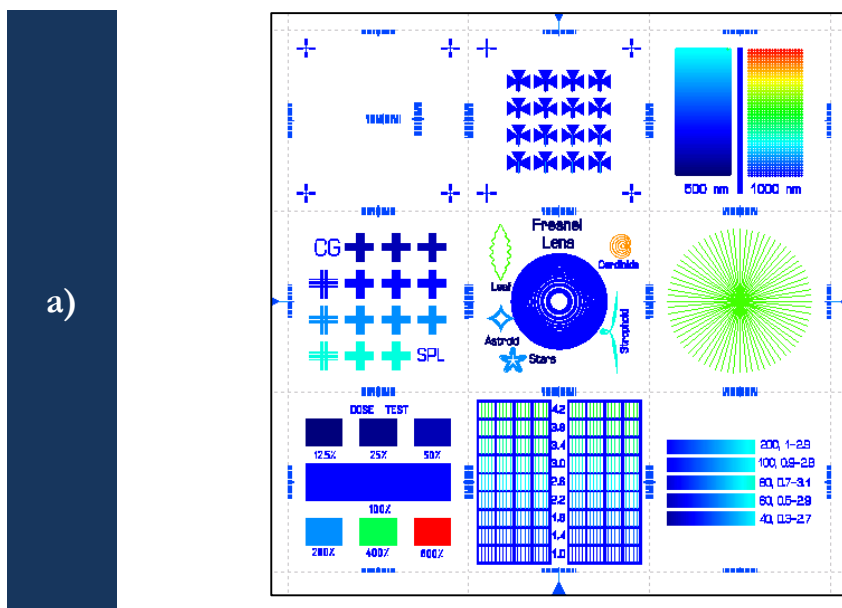


Figura 3.6 – Aplicación de gestión del aparato de litografía y diseño de máscaras. *a)* Detalles de la versión de software utilizada (*Raith50 Universal Electron Beam Lithography Tool* versión 5.0 Service Pack 14.0). *b)* Aspecto del software con imágenes de patrones demostrativos.

2.3.2. Calibrado de dosis

Una vez desarrollado y optimizado el proceso de deposición para una determinada resina sobre los sustratos de óxidos complejos de interés, el paso siguiente es tratar de establecer la cantidad adecuada de dosis, ósea, la cantidad de electrones por unidad de superficie, longitud o punto (véase el capítulo 2) necesaria para lograr una transferencia del patrón deseado que sea congruente con todas las especificaciones del diseño en términos de geometría, dimensiones y definición de los bordes del objeto. Este procedimiento, conocido como **calibrado de dosis** (o *dose test*), se basa en el diseño de un patrón estándar (generalmente proporcionado por el mismo fabricante del instrumento de litografía) que recoja la mayor cantidad posible de detalles y de configuraciones de objetos a litografiar. La idea es disponer de un patrón de puntos, líneas y áreas de diferentes tamaños, separación y dosis.

Litografiando patrones (como los que aparecen en *fig. 3.7*) sobre una combinación determinada de resina-sustrato, es posible determinar los valores correspondientes de dosis óptima por cada tipo de configuración geométrica.



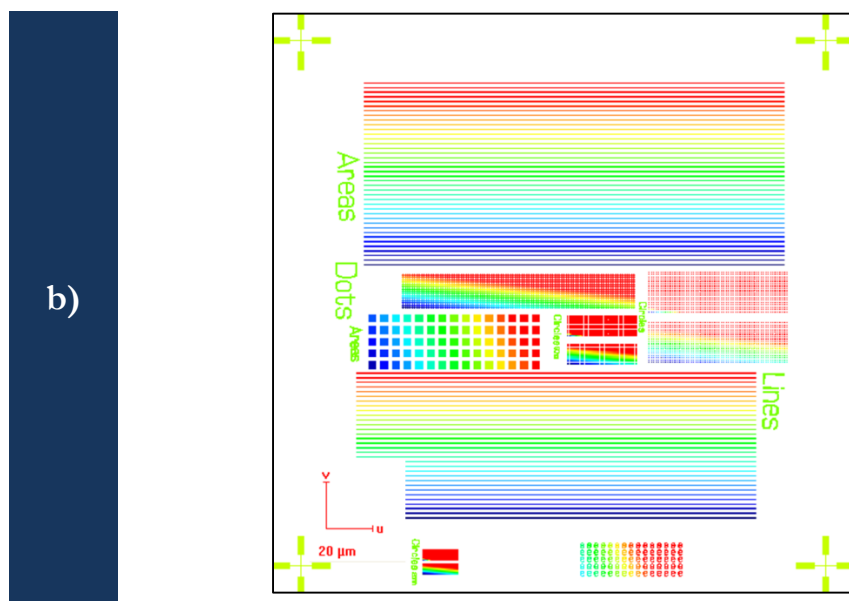


Figura 3.7 – Máscaras digitales empleadas para los *tests* de dosis en formato *.CSF. Los tonos fríos (de azul claro a azul oscuro) y los tonos calientes (de amarillo a rojo intenso) corresponden respectivamente a dosis inferiores y superiores a la de referencia (color verde). **a)** Patrón estándar de calibración incluido en el *Raith software*. **b)** Máscara diseñada para el calibrado de dosis de hilos (realizados por herramienta de líneas y áreas) y nano-dots (realizados por herramientas de círculos o *dots*).

El calibrado de dosis es un proceso sensible a los siguientes parámetros:

- Voltaje de aceleración de los electrones;
- Corriente del haz incidente;
- Paso de exposición o *step-size*;
- Tipo de resina e su grosor;
- Naturaleza del sustrato (densidad, resistividad);
- Parámetros de revelado (*párrafo 2.3.4*).

Los primeros tres factores dependen únicamente de los ajustes del sistema de litografía, por lo tanto pueden ser modificados con relativa facilidad mientras que los restantes son fijos, excepto por la elección del grosor de la resina. Para las litografías electrónicas de alta resolución (< 50 nm), que se realizan con la ayuda de equipos de emisión de efecto campo, la combinación de todos estos factores juega un papel fundamental para el

resultado final. Sin embargo, para las litografías objeto de esta tesis se ha observado que los únicos factores relevantes para el proceso de determinación de la dosis óptima son: el voltaje de aceleración (es el que más impacto tiene), el grosor de la resina, la corriente del haz de electrones y el *step-size* (solo para la definición de nanohilos y nanocírculos de tamaño inferior a los 200 nm). Lo demás factores, como la elección de diferentes sustratos de óxidos complejos, influyen de manera despreciable sobre los procesos desarrollados.

Para la realización de todas las litografías se ha utilizado sistemáticamente un voltaje de aceleración de 10 kV. También se han procesado calibraciones en función del voltaje (15, 20, 25 kV) que pero finalmente no se han obtenido mejoras significativas de la resolución litográfica debido a la presencia de diversos factores limitantes como las vibraciones mecánicas del suelo y el escaso aislamiento acústico del equipo. Además, un incremento del voltaje de aceleración de los electrones implica generalmente una subida significativa de los tiempos de exposición (a paridad de dosis), lo cual justifica una elección de un voltaje inferior para lograr resoluciones similares.

En las *fig.* 3.8, 3.9 y 3.10 se muestran algunos ejemplos del calibrado de dosis (basados en los patrones de *fig.* 3.7) para cada tipo de resina utilizada. El PMMA C2 y A4 representan en realidad la misma resina, con concentraciones distintas y disueltas en dos disolventes orgánicos diferentes: “C2” está por PMMA al 2% en *clorobenceno* y “A2” por PMMA al 2% en *anisol*. El PMMA C2, al ser más delgado, una vez depositado, presenta mejor resolución que el C4.

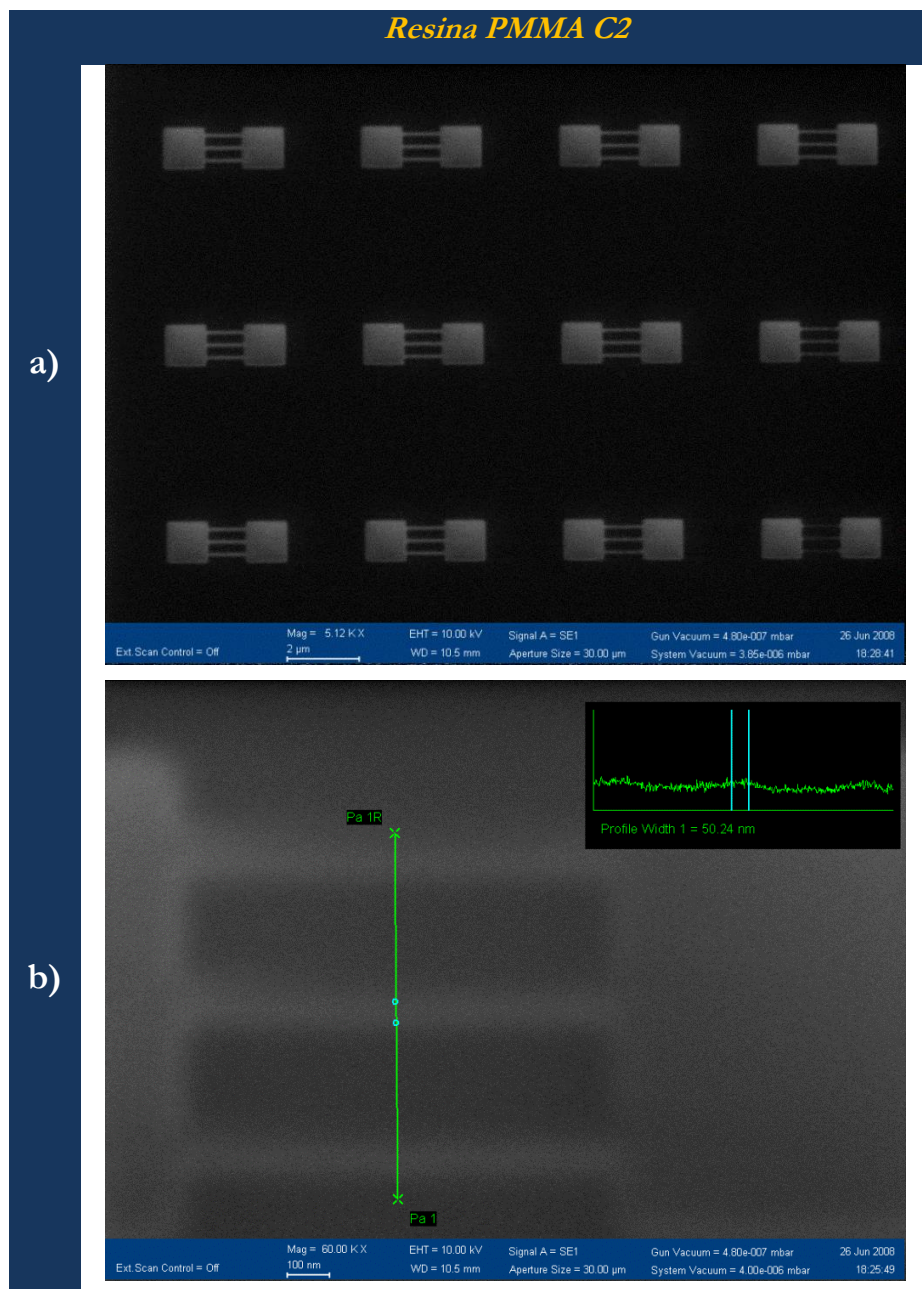


Figura 3.8 – Test de dosis para 50nm de PMMA C2 (a 10 kV), sobre sustratos de silicio. **a)** Patrón demostrativo sobre silicio cuyo detalle, en **(b)**, enseña líneas continuas de 50nm de anchura.

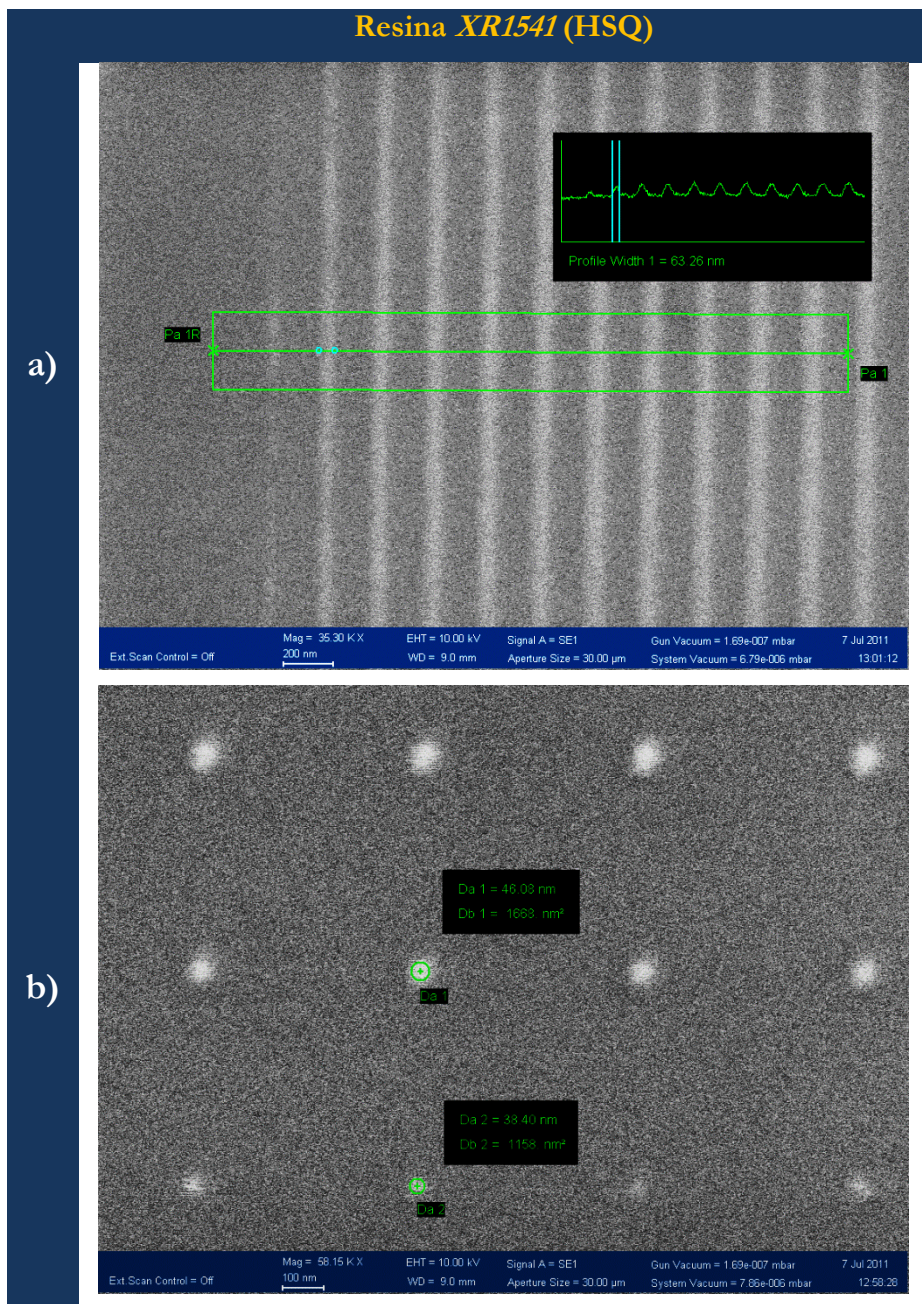


Figura 3.9 – Test de dosis para 180 nm de XR1541 (a 10 kV), sobre un sustrato de LCMO de 20 nm de grosor. **a)** Motivo de líneas paralelas con aumento gradual de la dosis. **c)** Nano-dots de diámetro inferior a 50 nm.

Resina ma-N2403

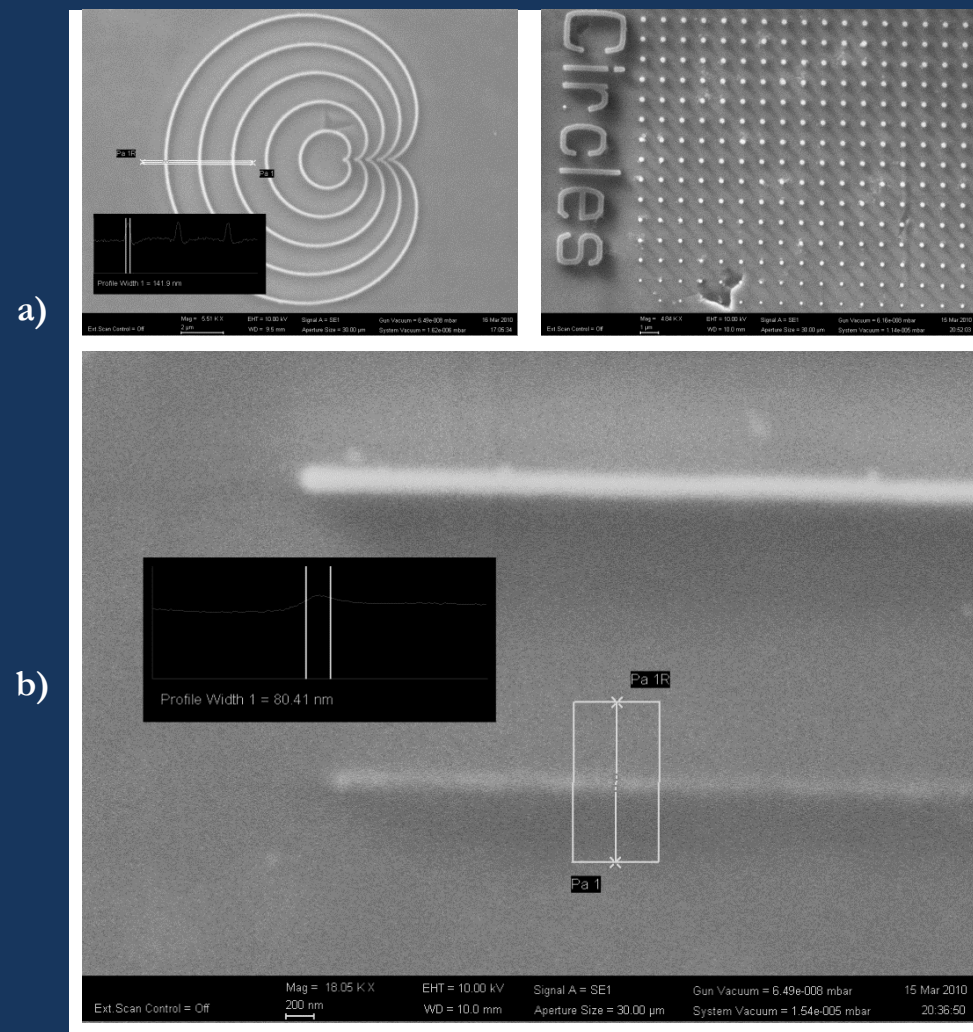


Figura 3.10 – Calibración de la dosis para 300 nm de resina *ma-N2403* (a 10 kV), sobre un sustrato de LCMO de 20 nm de grosor. **a)** Motivo “Cardioid” (izquierda) con una anchura de línea de ~140 nm y serie de nanocírculos de diámetro variable entre ~90 y ~250 nm (derecha). **b)** Nanohilo de ~80 nm de anchura. El contraste reducido frente al nanohilo adyacente (de 140 nm de anchura) se debe a la diferencia de altura entre los dos. La diferencia es de aproximadamente un 50% (medidas de AFM no mostradas).

Una vez ultimado el proceso de calibración de la resina, es preciso tomar nota de todos los parámetros relevantes para cada tipo de aplicación. En particular, en la *tabla 3.2* se diferencian los parámetros útiles para la litografía de motivos inferiores a 500 nm con

respecto a aquellos utilizados para la realización de patrones de mayor tamaño, como micropuentes y microcontactos.

Características de la Resina	Resina		ma-N2403	PMMA 950K A4	PMMA 950K C2	XR1541	
	Fabricante		Micro Resist	MicroChem		Dow Corning	
	Tonalidad		Negativa	Positiva		Negativa	
	Espesor depositado		300–190 nm	400-280 nm	~50 nm	200 - 60 nm	
Parámetros de Exposición	Voltaje de aceleración de los electrones		10 kV				
	Distancia de Trabajo (<i>WD</i>)		10 mm				
	Litografía de patrones con objetos < 500 nm	Corriente del haz	30-200 pA				
		Step-Size	6-18 nm				
		Dosis	Áreas	35 µC/cm²	100 µC/cm²		95 µC/cm²
			Líneas	175 pC/cm	700 pC/cm		650 pC/cm
			Dots	0.01 pC	0.1 pC		0.12 pC
	Litografía de micro-contactos	Corriente del haz	1-2 nA				
		Step-Size	40-60 nm				
		Dosis de Área*	15 µC/cm²	90 µC/cm²		80 µC/cm²	

Tabla 3.2 – Resumen de los parámetros de exposición en función del tipo de resina y del tamaño de los objetos que forman parte de los motivos a litografiar.

(*) La litografía de microestructuras supone la exposición exclusiva de áreas, debido a que las líneas y los dots generalmente son utilizados para litografías de objetos nanométricos.

2.3.3. Exposición del patrón litográfico

Una vez establecidos los parámetros de exposición de cada resina sobre los sustratos de óxidos complejos utilizados, se pasa a la fase de litografía del patrón sobre la

muestra. Para ello es necesario efectuar una serie de operaciones y ajustes preliminares que conceptualmente representan dos secuencias separadas e independientes:

a) Ajuste de los parámetros óptico-geométricos del haz de electrones;

Después de colocar el sustrato en el porta muestras del sistema de litografía, se hace vacío en la cámara. Una vez alcanzado un valor de presión inferior a 10^{-4} mbar, el *software SmartSEM* permite encender el haz de electrones. A partir de ese momento es posible ejecutar la primera secuencia de optimización de los parámetros de la columna óptica del microscopio electrónico de barrido (*SEM*) que consiste en la puesta a punto, sobre la propia muestra, de parámetros tales como: el voltaje de aceleración, el ajuste del *working distance* y del *focus-wobble* [6,7].

b) Ajuste de los parámetros de litografía.

Finalizado el proceso de optimización del haz de electrones por medio del ordenador que controla el microscopio, se procede con la segunda fase que se lleva a cabo por un segundo ordenador que controla la litografía. Esta consta de cinco de pasos cruciales para el éxito del proceso litográfico:

- Definición del sistema de coordenadas;
- Medición de corriente y cálculo vía software del *dwell-time*;
- Definición y procedimiento de alineación del campo de escritura;
- Definición del patrón digital y su posición sobre la muestra;
- Ejecución de la exposición.

La totalidad de estas operaciones están implementadas en la aplicación *Raith Universal EBL Tool*.

Siendo los sustratos de STO utilizados de tamaño cuadrado o rectangular, es conveniente llevar a cabo la definición de los ejes de coordenadas asignando el origen del sistema de referencia *cartesiano relativo* a la esquina de indicada con el punto “O” en *fig.*

3.11 y fijando el ángulo de rotación por medio de la asignación de un segundo punto “ r ” de la abscisa [8].

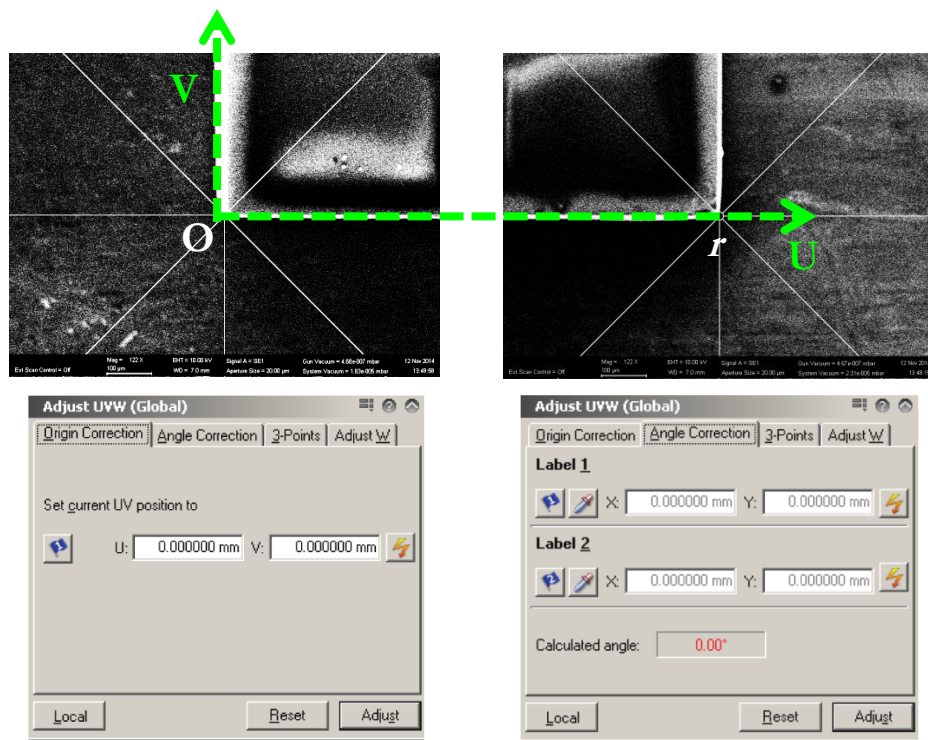


Figura 3.11 – Definición del nuevo sistema de coordenadas relativo UV. **a)** Imagen SEM que muestra la alineación del origen O con una esquina del sustrato mientras que **(b)** muestra la esquina adyacente, alineada al punto r . **c)** y **d)** representan las ventanas del *Raith Software* para el ajuste respectivamente del origen y del ángulo de nuevo sistema de referencia.

Una vez grabadas las coordenadas de la muestra en el *software*, se procede con la medición de la corriente del haz de electrones. Para ello, el sistema desplaza el porta muestra de manera automática, hasta que el haz de electrones alcance la *Faraday Cup*. De esta manera, los electrones que salen del haz se ven obligados a pasar por la copa de Faraday que a su vez está conectada a un picoamperímetro (*Keithley picoammeter*). Este último proporciona una medida directa de la intensidad I de corriente del haz electrónico. Determinado y ajustado el valor de I y fijados los valores de la dosis y del *step-size* (tabla 3.1), es posible proceder con el cálculo del *dwell-time*. Este parámetro representa el tiempo exacto de estacionamiento que el haz tiene que cumplir en cada punto del patrón

para que se mantenga constante la cantidad de carga por unidad de superficie, es decir, para que se conserve la dosis requerida.

El proceso de exposición finaliza con la ejecución de una rutina de calibración semi-automatizada del campo de escritura (*write-field alignment* descrita en el capítulo precedente) y con la definición de una lista de diseños de patrones a litografiar, con sus correspondientes coordenadas físicas (*position list*).

❖ Consideraciones sobre los Tiempos de Exposición

La litografía electrónica, por cómo es concebida, solo puede dar lugar a un proceso serial de exposición de un patrón sobre una muestra. Esto representa una de las limitaciones más importantes de esta técnica frente a otras ya que se pueden necesitar incluso hasta 24 horas para exponer un solo cm^2 de superficie. Una pérdida de eficiencia de tal magnitud ha de ser contenida lo máximo posible debido al alto coste de instalación y mantenimiento de los equipos y a la necesidad de un mayor rendimiento en términos de tiempo de fabricación de muestras. Es en este contexto donde surge la necesidad de la búsqueda rigurosa de la correcta combinación de parámetros que permitan limitar este fenómeno lo máximo posible.

La primera consideración, la más básica, es la elección de la resina adecuada en cada contexto. Esto se hace pensando en la cantidad de superficie a exponer en cada caso. Si por ejemplo se quiere litografiar un nano-rectángulo para proteger la porción de sustrato correspondiente, no es lo mismo exponer un rectángulo nanométrico (resina negativa) que exponer todo el resto de la muestra (resina positiva): por lo tanto, la elección caerá sobre la primera opción.

La segunda consideración involucra la elección del campo de escritura. Como se ha discutido anteriormente, cuando se requiere una litografía de motivos de alta resolución, se necesita impostar un campo de escritura pequeño ($\leq 100 \times 100 \mu\text{m}^2$). Sin embargo, cuando el patrón nanométrico a litografiar se extiende sobre áreas submilimétricas, un campo de escritura tan pequeño puede convertirse en la mayor limitación que contribuye con un aumento dramático del tiempo de exposición. En un escenario de este tipo, el tiempo total de uso del equipo se ve afectado principalmente por los desplazamientos del porta muestra correspondientes a cada campo de escritura, en los

que el haz de electrones no opera. En estos casos es imprescindible evaluar si un aumento del tamaño del campo de escritura puede ser compatible con un empeoramiento despreciable de la resolución en relación al tipo de patrón que se quiere litografiar.

❖ *Efecto de proximidad*

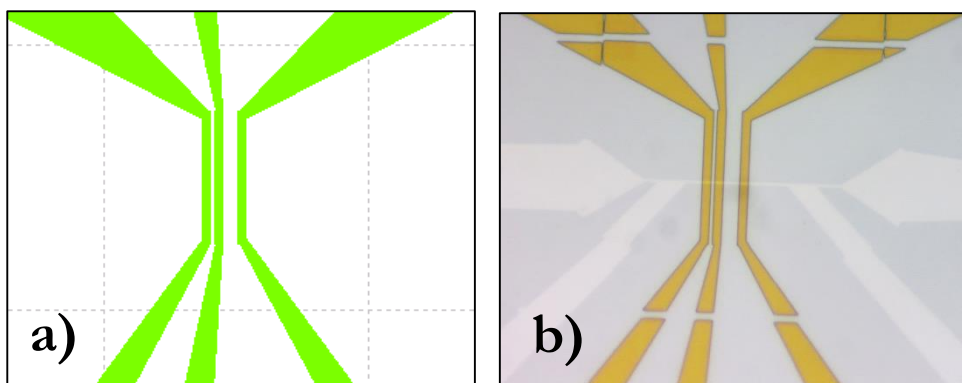
En el desarrollo de este trabajo de tesis, la distorsión por efecto de proximidad de los patrones litografiados no ha jugado un papel determinante en la mayoría de las aplicaciones. Esto se debe a que, en primer lugar, los patrones diseñados representan estructuras sencillas (nanohilos individuales y nanodots) que no alcanzan un nivel de complejidad y de proximidad suficientemente elevadas como para implicar un estudio profundo para la corrección del efecto. Solo en casos puntuales, como en la realización de litografías de nanohilos paralelos de manganitas con una separación inferior a los 300 nm, se ha detectado un principio de distorsión del patrón con la consecuente necesidad de intervenir aplicando correcciones. Los pequeños ajustes han sido realizados de forma manual por medio de cambios en el diseño basados en la reducción de hasta un 45% de la dosis de exposición de áreas grandes (con dimensiones laterales $> 0.5 \mu\text{m}$); de esta manera se ha logrado también una reducción del tiempo de exposición, contribuyendo a la mejora de la eficiencia del proceso.

❖ *Efectos de acumulación de carga (charging)*

La litografía electrónica sobre sustratos de baja conductividad eléctrica como el STO, puede dar lugar a fenómenos de acumulación de carga en la superficie del mismo: este efecto se conoce con el nombre de *charging* [9,10]. Los ejemplos más dramáticos proceden de litografía de patrones que implique la exposición de numerosos campos de escrituras; ósea, cuando el campo de trabajo es mayor que el campo de escritura. En estos casos se ha observado, con frecuencia, la aparición de un fenómeno amplificado de *stitching* (de varias micras de magnitud), jamás observado sobre un sustrato conductor. Esta evidencia junto con el hecho de que el equipo de litografía posee un interferómetro laser que controla el movimiento del *stage*, apunta a que el efecto se debe únicamente a fenómenos de carga acumulada en la superficie del sustrato de STO.

Para solucionar el problema se han adoptado dos soluciones sencillas: la primera ha sido reducir la corriente del haz de electrones durante la exposición; cuando esta no ha proporcionado resultados satisfactorios, se ha procedido a depositar una capa ultradelgada de oro (~4 nm) sobre la superficie de la resina mediante la técnica de *sputtering*. Es importante notar que la deposición por *sputtering* es viable solo cuando las resinas utilizadas son puramente electrónicas (como el *PMMA* y la *XR1541*). Sin embargo, no es posible emplear esta técnica cuando se utiliza una resina híbrida como la *ma-N2403*, debido a que el proceso de *sputtering* implica la emisión de radiación ultravioleta que es capaz de exponer por completo la capa de resina durante la deposición del metal. Afortunadamente, debido a que esta resina probablemente sea menos resistiva que las anteriores, hemos podido llevar a cabo las litografías sobre STO simplemente reduciendo la corriente del haz de electrones (de 1 nA a 200 pA).

La *fig. 3.13* enseña en detalle el problema del *charging* encontrado y la solución adoptada.



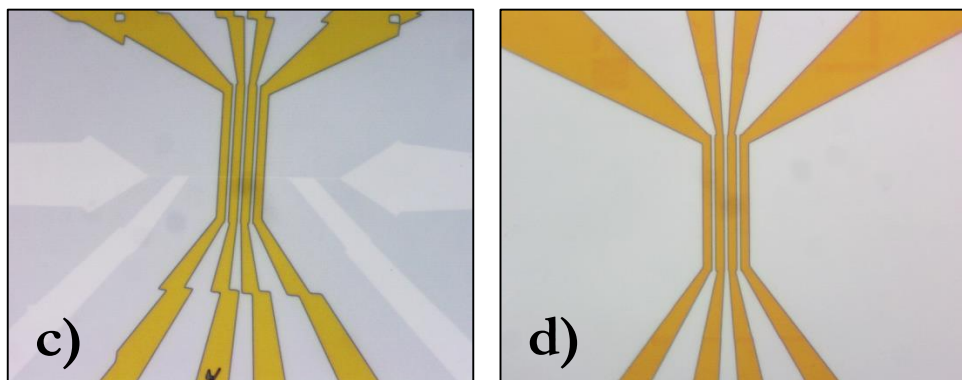


Figura 3.13 – Imagen óptica que muestra el efecto de *charging* en muestras de STO (aislante) con patrones de LCMO con resina *ma-N2403*.

a) Porción del diseño del patrón deseado (en verde). Las líneas discontinuas marcan el perímetro de los campos de escritura de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. **b)** Resultado de la litografía (a 10 kV y 1 nA de corriente) del patrón (a) sobre un sustrato de STO (fondo azul) con una nanoestructura de LCMO (en blanco). La imagen muestra una evidente deformación del patrón de resina (color naranja) en el perímetro de solapamiento de los campos de escritura que se atribuye al efecto de *charging*.

c) Otro ejemplo de deformación extraña del patrón de una muestra similar a la (b), con los mismos parámetros de exposición. **d)** Resultado óptimo de la exposición del mismo patrón que (c). El efecto de *charging* desaparece por completo reduciendo la corriente del haz de electrones de 1 nA a 200 pA.

2.3.4. Proceso de Revelado de Resina

Posteriormente al proceso de litografía por haz de electrones se debe retirar químicamente la porción de resina:

- a) expuesta a los electrones, si la resina es positiva;
- b) no expuesta a los electrones, si la resina es negativa.

En ambos casos es necesario someter la muestra a un proceso de comido húmedo, denominado *revelado*.

Este proceso consiste en sumergir y agitar suavemente la muestra, durante un tiempo bien definido, en un baño de una solución específica (revelador o *developer*) que facilita la disolución de la porción de resina a eliminar. Después se necesita parar de inmediato el proceso sumergiendo la muestra en un líquido paralizante (*stopper*) que es capaz de disolver y eliminar definitivamente el revelador de la superficie para evitar

efectos de sobre-revelado. Finalmente se procede con un secado de la muestra a través de un flujo continuo de nitrógeno seco de baja presión, sobre papel absorbente.

Es interesante remarcar la importancia de un secado cuidadoso y poco agresivo ya que un secado violento puede provocar un daño permanente o desplazamiento de los objetos litografiados, como el mostrado en la *fig. 3.14*.

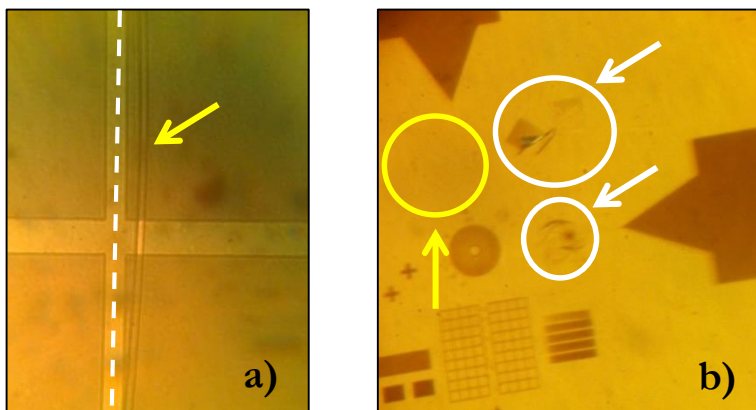


Figura 3.14 – Proceso de revelado de la resina *ma-N2403* sobre LCMO. Las imágenes ópticas* muestran el daño sufrido por los distintos patrones litografiados debido a un proceso de secado con un flujo de N_2 de alta presión (~ 1.8 bar). *a)* la imagen enseña un desplazamiento de una línea vertical (indicada por la flecha amarilla) de su posición original (línea de puntos blanca). *b)* La litografía del patrón estándar de calibración (*fig. 3.7a*) muestra el desplazamiento de algunos motivos (círculos blancos) y la completa desaparición de otros (círculo amarillo).

(*) Imágenes sacas a través de un *iPhone 4* y microscopio óptico de baja magnificación.

En la *tabla 3.3* se muestran los diferentes reveladores químicos y los correspondientes parámetros de revelado utilizados en esta tesis, en función de cada tipo de resina electrónica. Cabe remarcar que tanto la temperatura ambiente (de $18-20^\circ\text{C}$ en la sala blanca) como la de los productos químicos utilizados se ha mantenido constante durante todas las fases del proceso de revelado para garantizar la reproducibilidad del mismo.

	Resina	ma-N2403	XR1541	PMMA 950K A4	PMMA 950K C2
	Tonalidad	Negativa		Positiva	
Developer	Tipo	ma-D525 (Micro Resist)	MF319 (Microposit)	MIBK:IPA (3:1) (Sigma-Aldrich)	
	Temperatura de uso	$18-20^\circ\text{C}$	$5-6^\circ\text{C}$	$18-20^\circ\text{C}$	

	Tiempo de Revelado	70 sec.	55 sec.	30 sec.
Stopper	Tipo	Agua Desionizada*		IPA (Sigma-Aldrich)
	Temperatura de uso	~15°C		18-20°C
	Tiempo de inmersión	15-30 sec.		30 sec.

Tabla 3.3 – Resumen de los parámetros de revelado optimizados para cada resina electrónica.

(*) Proporcionada por una maquina especifica instalada en la sala blanca (fig. 3.15).

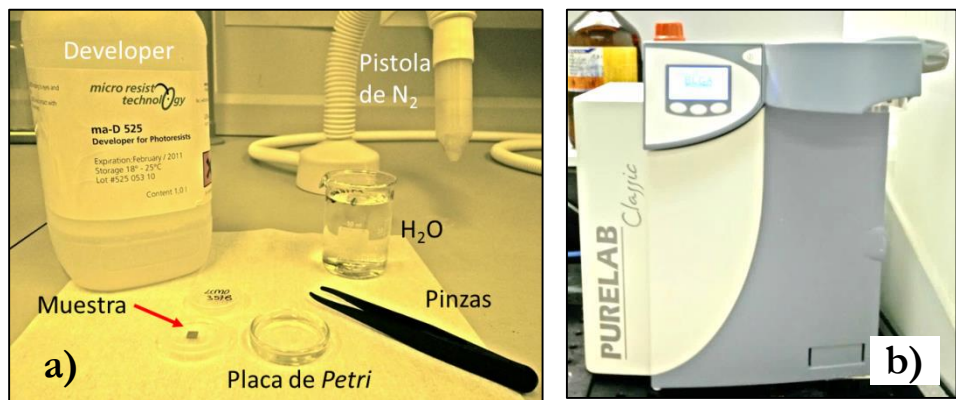


Figura 3.15 – *a)* Conjunto de herramientas necesarias para el desarrollo del proceso de revelado. *b)* Maquina fabricada por PURELAB (modelo Classic) utilizada para la producción de agua desionizada, con una resistividad de 18.2 MΩ×cm.

2.3.5. Procesos aditivos o sustractivos

Una vez finalizado el proceso de revelado del patrón nano-litográfico, es posible someter la porción de muestra sin resina a diversos tipos de tratamientos que pueden ser aditivos o sustractivos. En el caso específico de esta tesis, se ha empleado la litografía electrónica principalmente para la nanoestructuración de las películas de óxidos complejos mediante procesos de comido (o grabado), tanto en húmedo como en seco, utilizando soluciones ácidas o RIE. Solo en casos puntuales (a los que se hará referencia) se ha utilizado esta técnica de litografía para la realización de procesos de deposición de metales (oro o plata) o materiales aislantes (alúmina) con técnicas de evaporación y de pulverización catódica.

2.3.6. Eliminación de la resina de litografía electrónica

La última fase de una litografía electrónica consiste en la eliminación completa (*liftoff*) de la capa sacrificial de resina. El éxito de este proceso es de vital importancia debido a que la presencia de posibles residuos sobre la superficie de la muestra puede comprometer los ulteriores pasos de litografía. Y esto no es todo. En casos concretos, como para el estudio de las propiedades de transporte eléctrico de dispositivos basados en grafeno, incluso la mínima presencia de contaminantes implicaría una degradación importante de sus características [11,12].

Para poder llevar a cabo de manera eficiente el proceso de *liftoff*, es preciso sumergir la muestra en un baño de un líquido especial denominado *remover* y a menudo puede hacer falta el uso del equipo de ultrasonidos.

En la *tabla 3.4* se muestra un resumen de los parámetros de las recetas específicas por cada tipo de resina y proceso realizado. La dependencia del *liftoff* con el tipo de proceso se debe a que la resina sometida a un comido en seco por bombardeo de iones (RIE) aumenta dramáticamente su dureza con respecto a la misma resina sometida a un ataque químico en húmedo, lo cual obliga a encontrar una manera más efectiva para lograr su completa eliminación.

		Tipo de Resina			
		ma-N2403	XR1541*	PMMA 950K A4	PMMA 950K C2
Liftoff post Wet-etching	Líquido <i>Remover</i>	Acetona o mr-Rem660 (Micro Resist)	Acetona o MIBK (Sigma-Aldrich)		
	Tiempo en ultrasonidos	5 min.	10 min.	5 min.	
Liftoff post Deposición de Metales	Líquido <i>Remover</i>	Acetona o mr-Rem660 (Micro Resist)	Acetona o MIBK (Sigma-Aldrich)		
	Tiempo en ultrasonidos	2 sec.			

Liftoff post comido RIE	Líquido Remover	Acetona (o acetona caliente a 60°C)**	
	Tiempo en ultrasonidos	45-60 min.	30-45 min.

Tabla 3.4 – Resumen de los parámetros de *liftoff* optimizados para cada resina y proceso de comido o deposición utilizado.

(*) Notar que la resina *XR1541* es posible eliminarla solo si previamente depositada sobre una capa de ~50 nm de *PMMA*. De lo contrario, la única manera de removerla sería utilizando ácido fluorhídrico (HF) u otros químicos capaces de disolver el SiO_2 . Esto no es viable para las aplicaciones objeto de estas tesis.

(**) En numerosos casos es imprescindible someter la muestra a un baño de acetona caliente (60°C) y frotar suavemente con un palillo se algodón para favorecer la retirada de la resina residual.

Alternativamente, cuando el procedimiento estándar de *liftoff* no lleva al resultado esperado, es posible utilizar un plasma de oxígeno de 50 W de potencia a una presión de 180 mtorr durante sesiones de 30-60 sec. de duración. A simple vista, o con la ayuda de un microscopio óptico de baja magnificación, es posible evaluar la necesidad de repetir el proceso. Este tratamiento es aplicable a todas las resinas excepto que para la *XR1541* ya que no reacciona con el plasma oxígeno.

Todos los procesos de *liftoff* se concluyen con una limpieza estándar, definida en el párrafo 2.1. Sin embargo, si la muestra presenta una metalización con escasa adhesión, se evita la exposición a los ultrasonidos para evitar los posibles daños de la nanoestructura de metal.

2.4 Fotolitografía UV

El proceso de fotolitografía estándar con luz ultravioleta representa la segunda técnica de fabricación *top-down* más explotadas en este trabajo de tesis, después de la litografía electrónica. Gracias a la elevada compatibilidad y complementariedad con esta última técnica, la fotolitografía ha demostrado ser de crucial importancia para fabricación de microcontactos capaces conectar los nanodispositivos al mundo real.

Aunque manifieste algunas desventajas importantes con respecto a la litografía electrónica como pueden ser la resolución limitada la máscara física que no admite modificaciones, la fotolitografía posee algunas poderosas ventajas que la convierten una de las claves del procesado completo. La primera de ellas, sin lugar a duda, reside en el bajo tiempo de exposición de un patrón (hasta tres órdenes de magnitud más rápida que la

electrónica) que junto con el bajo coste del equipo y de su mantenimiento, hacen que fotolitografía siga siendo la técnica más apropiada para la microfabricación.

El equipo de fotolitografía empleado para la fabricación de las muestras es un *Karl Suss Mask Aligner* modelo: *MBJ3* (fig. 3.16). Este modelo está equipado con una lámpara de mercurio de 350W de potencia que proporciona longitudes de onda de exposición $350 < \lambda < 450$ nm. El microscopio óptico (de campo claro) está equipado con objetivos 5×, 10× y 25× que se utilizan para la etapa de alineación de alta precisión (estimada en $\sim 0,2 \mu\text{m}$). El instrumento es capaz de proporcionar exposiciones únicamente en *modo contacto*, alcanzando resoluciones del orden de $1 \mu\text{m}$. Además posee un alineador de máscara que admite sustratos de diversos tamaños de hasta 3 pulgadas de diámetro y 3 mm de grosor mientras que las máscaras no pueden exceder de las 4 pulgadas (tamaño lateral).

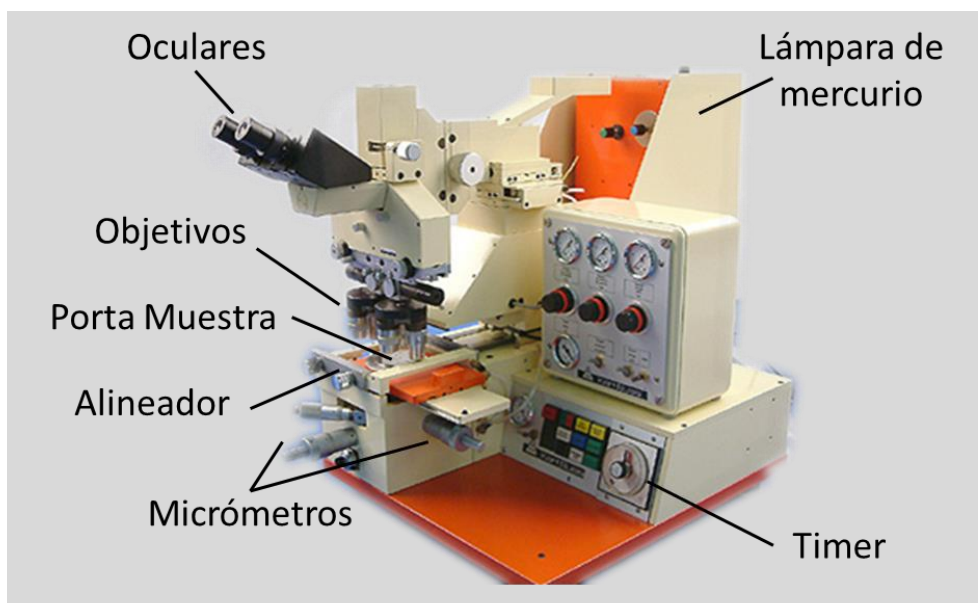


Figura 3.16 – Foto del equipo de litografía *Karl Suss Mask Aligner MBJ3* en la que se indican las partes principales.

2.4.1. Generación de patrones litográficos: máscaras ópticas

Como se ha discutido anteriormente, el sistema de fotolitografía solo admite el uso de máscaras físicas. Estas máscaras contienen todos los tipos de patrones que se

necesiten a la hora de litografiar, por esta misma razón es necesario disponer de aplicaciones *software* específicas para su diseño (fig. 3.16). El resultado final es un archivo *.gds* o *.dxf* que se suele enviar por correo electrónico a una empresa externa especializada, que se encarga de su fabricación según las especificaciones solicitadas (resumidas en la *tabla 3.5*).

Diseño de Máscaras	
Softwares	Autocad® y Layout Editor™
Formato Archivo	.DXF y .GDS
Especificaciones técnicas de la Máscara	
Tamaño del sustrato	4 × 4 × 0.09 inch ³
Tipo de sustrato	Vidrio anti-reflejo Soda Lime
Material reflectante	Cromo
Objeto más pequeño	1.5 ± 0.5 μm
Tamaño máximo de defecto	1.0 μm
Máxima densidad de defectos	0.1 defectos/cm ²
Radio de aproximación	0.1 μm
Nombre del Fabricante	Delta Mask

Tabla 3.5 – Listado completo de las especificaciones correspondientes a las tres unidades de máscaras ópticas empleadas durante el desarrollo del trabajo de tesis.

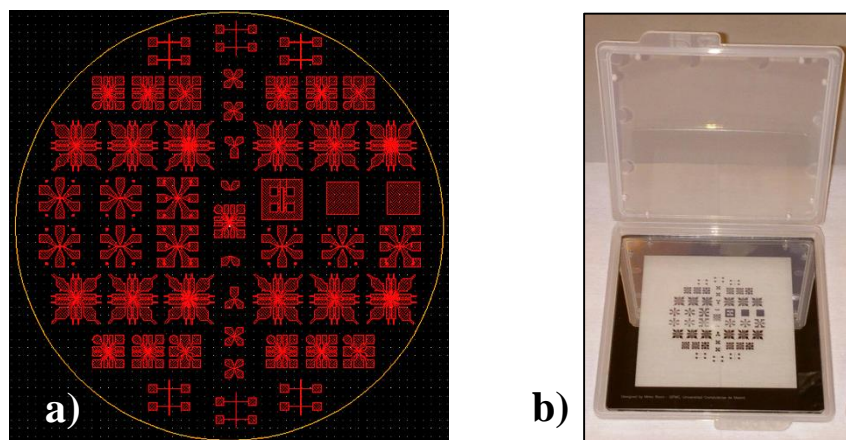


Figura 3.17 – a) Imagen del diseño de patrones ópticos con el *Layout Editor*. b) Ejemplo de máscara óptica de 4×4 inch², con motivos de cromo, sobre un sustrato de Soda Lime.

2.4.2. Calibrado de dosis

Como en el caso de la litografía electrónica, en el que se ha procedido previamente a la determinación de la dosis de exposición adecuada para cada patrón, para la fotoresina se necesita establecer la cantidad mínima de energía por unidad de superficie (proporcionada por la radiación UV) que permite la transferencia correcta del patrón litográfico. Para ello, el equipo de litografía dispone de un medidor de potencia de la radiación ultravioleta y un *timer* que gestiona de forma automática la exposición durante un tiempo preestablecido. Debido a una avería del medidor de potencia de nuestro aparato, la única variable de control posible ha sido el tiempo de exposición. Sin embargo, gracias a la estabilidad de la emisión de la lámpara y a la falta de necesidad de alcanzar resoluciones elevadas, el control del tiempo de exposición ha resultado ser más que satisfactorio para el proceso de calibrado y la reproducibilidad de la exposición.

La etapa de calibración se ha ejecutado fijando un espesor de cada resina sobre una muestra de LCMO de 20 nm y haciendo un estudio en función del tiempo exposición. A partir del proceso de revelado (*apartado 2.4.4*) y de la

observación del resultado al microscopio óptico, es posible determinar el valor adecuado del tiempo exposición en cada circunstancia (*tabla 3.6*).

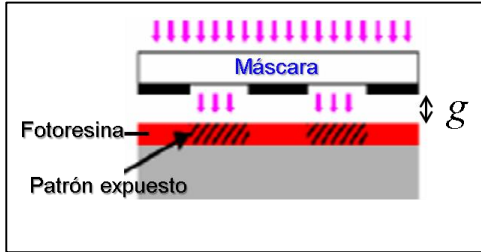
Características de la Resina	Resina	SPR700	nLof-2070
	Fabricante	Microresist	Microchemicals
	Tonalidad	Positiva	Negativa
	Espesor depositado	~1.0 μm	
Tiempo de Exposición Óptimo		20,0 sec.	6,3 sec.

Tabla 3.6 – Parámetros de exposición optimizados las diferentes fotoresinas, utilizando la línea espectral h (405 nm) del mercurio.

2.4.3. Exposición del patrón fotolitográfico

Una vez identificados los valores de dosis (en nuestro caso de los tiempos) correspondientes a cada resina, es posible proceder con la litografía de los patrones sobre las distintas muestras. Para ello el sistema dispone de un soporte para la máscara óptica que la mantiene fija y un porta muestras conectado a un sistema de alineación que, por medio de micrómetros y del microscopio óptico (*fig. 3.16*), permite desplazar y rotar la muestra para lograr la correcta alineación entre el sustrato y el patrón de la máscara. Finalizado este paso se procede al acercamiento de la muestra a la máscara, en sentido vertical, para lograr el contacto entre ambos. Esto es debido a que, como se ha mencionado al principio de este párrafo, el instrumento de fotolitografía en dotación es capaz de realizar exposiciones únicamente en *modo contacto*. No obstante, debido a que los sustratos presentan una acumulación de resina en su perímetro, ya discutido anteriormente, el modo contacto puro es irrealizable. Por lo tanto, la litografía practicada es en *modo proximidad* de *gap* pequeño. Para aproximarnos a la máxima resolución del aparato (cuando es necesaria) es imprescindible minimizar la separación g entre la máscara y el sustrato. Este procedimiento se logra aplicando una fuerza mediante un sistema mecánico capaz de empujar ligeramente la muestra contra la máscara óptica, lo cual finalmente permite reducir el factor g a tan solo unas pocas micras (*fig. 3.18*).

Estando la resolución óptica limitada por el fenómeno de difracción de la luz incidente [1,13], podemos estimar el valor de mínima resolución posible R_{min} de esta manera:



$$\left. \begin{aligned} \lambda &\approx 0.4 \mu m \\ g &\approx 1 - 5 \mu m \end{aligned} \right\} \quad (3.1)$$
$$R_{min} \approx \sqrt{g \cdot \lambda} \approx 1 \mu m$$

Figura 3.18 – Esquema de una litografía de proximidad.

Después de haber terminado con la etapa de alineación, se procede con la exposición a la radiación ultravioleta, durante el tiempo preestablecido. Un sistema automatizado gestionado por un apósito *timer* se encarga de controlar enteramente esta fase.

2.4.4. Proceso de Revelado de la Fotorelina

En total analogía con el proceso de revelado de las resinas de litografías electrónica, las fotorelinas también se someten a un proceso de revelado y secado con una pistola de nitrógeno. En *tabla 3.7* se muestran los parámetros optimizados para las fotorelinas depositadas sobre muestras de óxidos complejos (*fig.3.19*).

Resina		SPR700	nLof-2070
Tonalidad		Positiva	Negativa
Recocido después de la exposición		No	2 min.
Developer	Tipo	MF319 (Microposit)	
	Temperatura de uso	5-6°C	
	Tiempo de Revelado	100 sec.	85 sec.

Stopper	Tipo	Agua Desionizada*
	Temperatura de uso	~15°C
	Tiempo de inmersión	15-30 sec.

Tabla 3.7 – Resumen de los parámetros de revelado optimizados para cada tipo de fotoresina.
 (*) Proporcionada por una maquina especifica instalada en la sala blanca (fig.3.15).

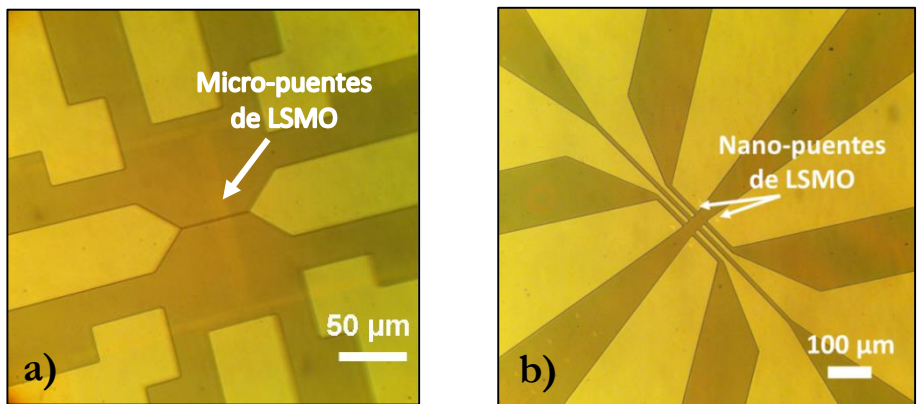


Figura 3.19 – Imágenes de microscopia óptica de fotoresinas reveladas después de la litografía de sobre muestras de LSMO sobre STO. **a)** Ejemplo de revelado de la fotoresina positiva *SPR700* (amarillo oscuro). Las zonas más claras representan el patrón de microcontactos que posteriormente se somete a un proceso de evaporación de plata para contactar los puentes de LSMO. **b)** Ejemplo de revelado de la resina negativa *n-Lof2070* (amarillo oscuro). En amarillo claro se observan las zonas correspondientes al sustrato sin resina que define las zonas de microcontactos que contactarán eléctricamente a los nanopuentes de LSMO.

❖ **Proceso de Endurecimiento de la resina negativa: Flood Exposure**

Es importante destacar que cuando se ha utilizado la resina negativa *nLof-2070* se ha procedido, cuando necesario, a la ejecución del *flood exposure*: una técnica que permite mejorar la estabilidad térmica y mecánica de la fotoresina para que se haga más resistente a los ataques en húmedo y en seco. El *flood exposure* consiste en el sobreexponer la resina (sin mascara) durante 2 minutos únicamente después del proceso de revelado. Posteriormente se somete a un recocido de 150 segundos a 110°C sobre la placa calefactora [14].

2.4.5. Procesos aditivos o sustractivos

Las características químicas y mecánicas de las fotoresinas empleadas en este trabajo, sumadas con su espesor (dos órdenes de magnitud mayor respecto a las películas delgadas de óxidos crecidas), permiten una ejecución de todo tipo de procesos tanto de comido como de deposición. En particular, la técnica de decapado por RIE es la que más se beneficia de un espesor tan grande debido a que este tipo de comido resulta ser muy agresivo para todo tipo de resina. Sin embargo, la fotolitografía en este trabajo ha encontrado su mayor aplicación en la definición de microcontactos metálicos por evaporación o pulverización catódica.

2.4.6. Eliminación de la fotoresina

El proceso de eliminación de la fotoresina sigue las mismas pautas que el procedimiento de eliminación de la resina electrónica (véase el párrafo 2.3.6). La *tabla 3.8* resume las informaciones inherentes a los procesos desarrollados.

		Tipo de Resina	
		SPR700	nLof-2070
Lift-off post Wet-etching	Líquido Remover	Acetona o mr-Rem660 (Micro Resist)	
	Tiempo en ultrasonidos	10 min.	
Lift-off post Deposición de Metales	Líquido Remover	Acetona o mr-Rem660 (Micro Resist)	
	Tiempo en ultrasonidos	15 sec.	

Liftoff post comido RIE	Líquido <i>Remover</i>	Acetona (o acetona caliente a 75°C)**
	Tiempo en ultrasonidos	45-60 min.

Tabla 3.8 – Resumen de los parámetros de *liftoff* optimizados para cada fotoresina y proceso de comido o deposición utilizado.

(*) En numerosos casos es imprescindible someter la muestra a un baño de acetona caliente (60°C) y frotar suavemente con un palillo se algodón para favorecer la retirada de la resina residual.

3. Nanoestructuración de Óxidos Complejos: Técnicas de Grabado

Hasta ahora hemos descrito todos los pasos desarrollados para poder emplear las técnicas de litografía óptica y electrónica en nanoestructuración de óxidos complejos como manganitas y cupratos. Una vez definido el patrón litográfico sobre la resina en contacto con el sustrato, se ha procedido a la grabación del mismo sobre las diferentes láminas de óxidos complejos por medio de dos técnicas de comido: en húmedo y en seco.

3.1 Decapado químico en húmedo (*wet-etching*)

El grabado por ataque químico (*wet-etching*) de las películas delgadas óxidos representa con toda probabilidad, el fulcro de este trabajo de tesis. Este tipo de comido nos ha permitido definir nanoestructuras de manganitas (como puentes o *dots* de hasta 60 nm de anchura o diámetro) con perfiles geométricos abruptos, dentro de los límites de resolución del aparato de litografía electrónica. Además, ha representado la técnica ideal en términos de preservación de las características eléctricas y magnéticas de los óxidos tratados. El decapado húmedo se realiza cumpliendo las etapas que se detallan a continuación:

1) Preparación del compuesto ácido

Se trata de sintetizar (y guardar en un envase de cristal) el agente químico específico para cada tipo de óxido, en base a las recetas de la *tabla 3.9*.

2) Procedimiento de decapado de la muestra

Para ello se vierten 5 ml de solución acida en una placa de vidrio *Petri* de 1 pulgada de diámetro y se sumerge la muestra el tiempo necesario para terminar el ataque. Este tiempo es función del *rate* de comido del óxido bajo la acción del agente químico, por lo tanto, el proceso necesita una operación previa de calibrado.

3) Eliminación de la solución acida

Terminado el tiempo de ataque, hay que proceder a la eliminación inmediata del agente químico de la superficie de la muestra para parar el proceso de comido y evitar el fenómeno indeseado de *over-etching* de la micro o nanoestructura. Para ello se sumerge rápidamente la muestra en un *Becker* de vidrio con ~70 ml de agua desionizada (*stopper*). Sucesivamente se procede a un secado cuidadoso con una pistola de nitrógeno seco.

4) Comprobación del comido

La manera más rápida de comprobar el éxito del ataque es midiendo directamente la resistencia de la película delgada con un polímetro. Para ello se configura el polímetro en modo ohmímetro y se ponen en contacto sus electrodos con dos puntos separados en la muestra. Si la resistencia medida es finita, hay entonces que proceder a reiterar el proceso de ataque hasta que la resistencia sea mayor que el rango medible por el instrumento, es decir, la resistencia sea infinita. Es importante observar que este procedimiento tiene sentido solo cuando el sustrato es aislante, como ha sido en la totalidad de los casos tratados en esta tesis.

5) Eliminación de la resina

Ultimado el decapo químico, es preciso proceder a la eliminación completa de la resina mediante un *liftoff*.

Tipo de Óxido Complejo		LCMO & LSMO	YBCO
Solución Ácida	Compuesto químico	4 ml HCl 35 wt% + 4 ml KI 3M in H ₂ O + 70 ml H ₂ O	0.1% de HCl en H ₂ O
	Temperatura de uso	18-20°C	
	Rate de comido	~15 nm/sec.	~50 nm/sec.

Stopper	Tipo	Agua Desionizada
	Temperatura de uso	~15°C
	Tiempo de inmersión	15-30 sec.

Tabla 3.9 – Resumen de los parámetros de decapado químico para las manganitas [15–17] y el cuprato superconductor YBCO.

Es imprescindible remarcar la importancia, en el proceso de *wet-etching*, de dos parámetros fundamentales como la concentración y la temperatura. Una pequeña variación de temperatura genera consistentes cambios en el ritmo de comido; lo mismo ocurre por un cambio de la concentración. Por esta misma razón es preciso controlar cuidadosamente ambos parámetros para evitar fenómenos de sobre-comido (por temperaturas y/o concentraciones superiores a las especificadas) o comido incompleto (por temperaturas y/o concentraciones inferiores a las especificadas). En el primero de los dos casos se asistiría a una reducción y modificación descontrolada del tamaño de los motivos que generalmente comprometen el uso de la muestra (*fig.3.20b*). En el segundo caso se ha observado que las repetidas inmersiones de la muestra para lograr un comido completo favorece la aparición del fenómeno de *under-etching*, que daría lugar a un comido irregular de los bordes de los motivos (*fig.3.21b*).

En definitiva, por la experiencia y los resultados acumuladas este trabajo de tesis, se puede afirmar que para conseguir un *wet-etching* suficientemente anisotrópico que permita definir perfiles regulares y verticales de los óxidos complejos tratados, es imprescindible encontrar unas condiciones de temperatura/concentración de la solución ácida que den lugar a un comido rápido de la película delgada. Por *rápido* se entiende un comido que es capaz de eliminar un grosor de material por unidad de tiempo que sea del mismo orden que el espesor de la película.

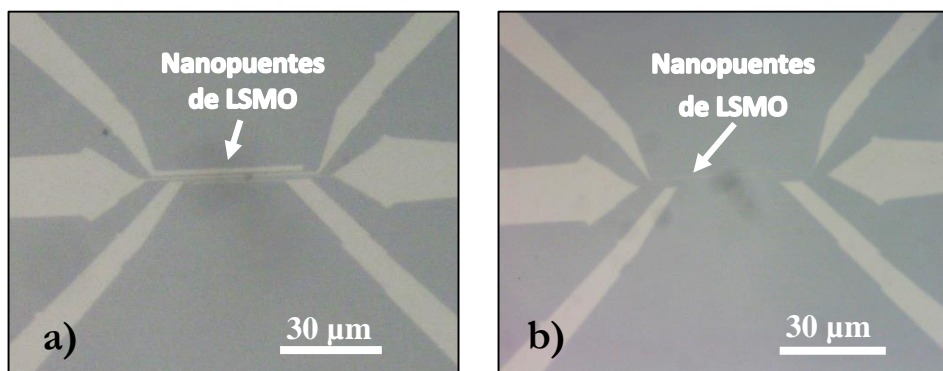


Figura 3.20 – Imágenes de microscopía óptica de dos muestras de 20 nm de LCMO con el mismo patrón litografiado. **a)** La imagen enseña un patrón comido en condiciones óptimas; en el centro son visibles los micro y nanopuentes de LCMO. **b)** Foto de una muestra gemela a la de a) en la que se ha realizado un comido con la misma solución a una temperatura superior de unos 5-10°C a la de calibrado (18-20°C). Se observa un adelgazamiento de las estructuras micrométricas de LCMO y la casi completa desaparición de los micro y nanohilos en el centro.

Notar que las manchas negras desenfocadas, visibles en el centro de las imágenes, son fruto de contaminaciones de las lentes del microscopio óptico. La diferente contaminación en las dos imágenes se debe a que las mismas se tomaron en momentos distintos.

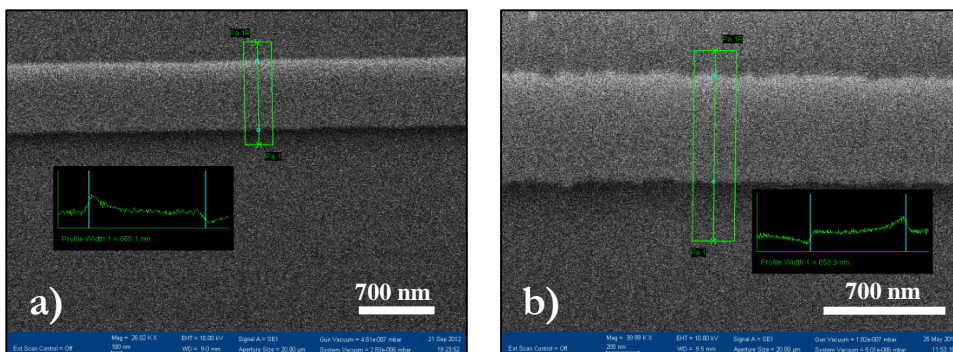


Figura 3.21 – Imágenes SEM (10 kV) de dos nanohilos de LSMO de 20 nm de espesor y ~650 nm de anchura. **a)** La imagen muestra un comido en condiciones óptimas. Se observa un nanopuente con un borde regular y perfil bien definido. **b)** Ejemplo de una muestra gemela de a) en la que el comido se ha realizado por reiteración de inmersiones debido al diferente ritmo de comido impuesto por enfriamiento de la solución ácida de unos 5-7°C con respecto a la temperatura de calibrado (18-20°C).

3.2 Decapado por bombardeo de iones (RIE)

La técnica de comido por bombardeo de iones tipo RIE (*reactive ion etching*) representa la única técnica de decapado en seco utilizada a lo largo de esta tesis. Un

sistema de tipo RIE proporciona, a pesar del significado directo de su acrónimo, dos tipos de ataques por bombardeo de iones: reactivo y no reactivo. Para el desarrollo de este trabajo se han utilizado ambos métodos, aunque con finalidades distintas.

3.2.1. RIE *no reactivo* para el decapado de óxidos complejos

Al no disponer de un sistema de comido por bombardeo con iones de Ar (*Ion Beam Etching*), técnica estándar para el comido de manganitas [18,19], el uso del RIE con gas argón ha sido la única alternativa posible de comido en seco no reactivo. Esta técnica se ha utilizado solo en las fases iniciales del desarrollo de esta tesis ya que sucesivamente ha sido necesario remplazarla por el *wet-etching* debido a los graves problemas de alteración profunda e irreversible de las propiedades magneto-eléctricas de los óxidos nanoestructurados por litografía electrónica. En particular, en un principio, se ha intentado proceder paralelamente a la definición de nanoestructuras de YBCO (de 40-60 nm de grosor) y manganitas de LCMO y LSMO (de 20-40 nm de grosor). En el caso del cuprato superconductor se ha asistido a una completa degradación de las muestras que al final del proceso mostraban un comportamiento aislante, sin evidencias de algún tipo de transición superconductora, hasta baja temperatura (15 K). En el caso de la nanoestructuración de las manganitas por RIE de argón, se ha observado constantemente un deterioro importante de sus propiedades tanto eléctricas como magnéticas. En la totalidad de los casos se ha observado una temperatura de Curie fuertemente deprimida (correspondiente a la *Metal Insulator Transition*) por debajo de la cual se ha registrado la aparición de un fenómeno de electro-resistencia de gran magnitud (con factores de hasta 10^5 %).

La clave del fracaso de esta técnica en la nanoestructuración de óxidos es atribuible a dos factores fundamentales:

- ***Grosor de la resina electrónica insuficiente;***

Por un lado, el procesado por RIE de argón representa un tipo de comido muy agresivo para las diferentes resinas. Por el otro, el ritmo de comido de los óxidos por RIE resulta muy bajo. Si a esto le añadimos que las resinas para la litografía electrónica generalmente poseen grosores que no garantizan la

protección completa del material hasta lograr la conclusión del proceso de comido, nos encontramos con que la superficie superior de la manganita queda atacada (y por lo tanto dañada). Incluso los intentos con el empleo de una resina inorgánica HSQ (la *XR1541*) han resultado insatisfactorios.

- ***Elevada presión de ataque.***

El sistema RIE del que disponemos no está diseñado para alcanzar presiones de trabajo por debajo de los 160 mTorr sin que su potencia reflejada (elevada) constituya un riesgo para el propio aparato. Esta limitación da lugar a un ataque altamente isotrópico que genera un comido lateral que imposibilita el uso de esta técnica para la nanoestructuración de óxidos completos.

Todas las desventajas y los problemas encontrados en la nanoestructuración de óxidos por RIE ven reducido su impacto en la microfabricación. En particular, para objetos definidos por litografía óptica superiores a los 4 μm de tamaño lateral, el RIE resulta ser una técnica de fabricación válida [20,21]. Esto se debe a que el espesor de la fotoresina es suficientemente grande como para garantizar la protección de la porción de manganita protegida por la misma resina.

En la *tabla 3.10* se resumen los parámetros utilizados para el ataque basado en el RIE.

3.2.2. RIE reactivo para la limpieza de sustratos

El uso del RIE con un plasma de iones de oxígeno es una técnica que nos ha permitido proceder a la finalización del *liftoff* de las muestras sometidas a procesos de litografía que por distintas razones hayan podido dar lugar a la presencia de residuos de resina imposibles de eliminar satisfactoriamente por medio un proceso de *liftoff* estándar. Los parámetros de ataque y el modelo de equipo utilizado se recogen en la *tabla 3.10* y *fig. 3.22*.

Tipo de RIE	Reactivo	No Reactivo
Gas utilizado	O ₂	Ar
Presión	160-200 mTorr	
Potencia efectiva del Plasma	50 W	175 W
Ataque selectivo	Si	No
Ritmo de comido de fotoresinas y PMMA	>150 nm/min.	-
Ritmo de comido de LCMO y LSMO	< 1 nm/min.	~8 nm/min.

Tabla 3.10 – Parámetros utilizados en los procesos de ataque en seco por bombardeo de iones (RIE).

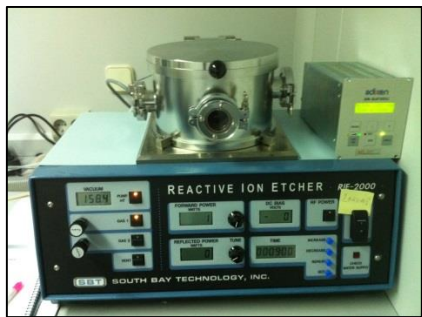


Figura 3.22 – Foto del equipo RIE South Bay Technology Inc. modelo: RIE 2000.

4. Técnicas de Deposición de Metales

Con el fin de realizar medidas de magneto-transporte de nanodispositivos basadas en óxidos complejos es imprescindible acceder eléctricamente a las estructuras litografiadas depositando contactos metálicos adecuados. Por *adecuados* se entienden todas aquellas combinaciones de metales y óxidos que den lugar a un contacto óhmico y a una adhesión del metal a la superficie suficientemente buena como para poder permitir una estabilidad mecánica durante las etapas de conexión a los aparatos de medida y medición en función de la temperatura. La plata ha resultado ser el material más indicado en cumplimiento de las especificaciones mencionadas. Su adherencia mecánica sobre la superficie de la totalidad de los óxidos empleados ha sido satisfactoria para los propósitos de este trabajo. Además, la similitud de función de trabajo de plata ($\phi_{Ag}=4.26-4.74$ eV)

con las de las manganitas utilizadas ($\phi_{\text{LSMO}} \approx 4.7$ eV) nos ha permitido definir sistemáticamente contactos metal/óxido con características IV (intensidad de corriente – voltaje) óhmicas y de baja resistencia de hoja. Para la deposición de los contactos de plata se ha empleado la técnica de evaporación por efecto *Joule* (fig. 3.22a).

Para la deposición de níquel, que ha sido empleado como electrodo magnético superior para las uniones túnel magnéticas basadas en óxido de grafeno (capítulo 6), se ha recurrido a la técnica de *sputtering* D.C. (fig. 3.22b).

Con ocasión del desarrollo del proceso de fabricación (basado en alúmina) de dispositivos planares para el estudio del efecto de proximidad entre YBCO/LCMO (capítulo 7) se ha procedido a la deposición de la misma alúmina mediante una técnica de pulverización catódica reactiva, en la que se emplea un blanco de aluminio en una atmosfera mixta de argón y oxígeno. Esto da lugar a la completa oxidación de los átomos de aluminio antes de que lleguen a depositarse sobre la superficie. El resultado es una deposición continua y muy bien controlada una película de alúmina amorfa.

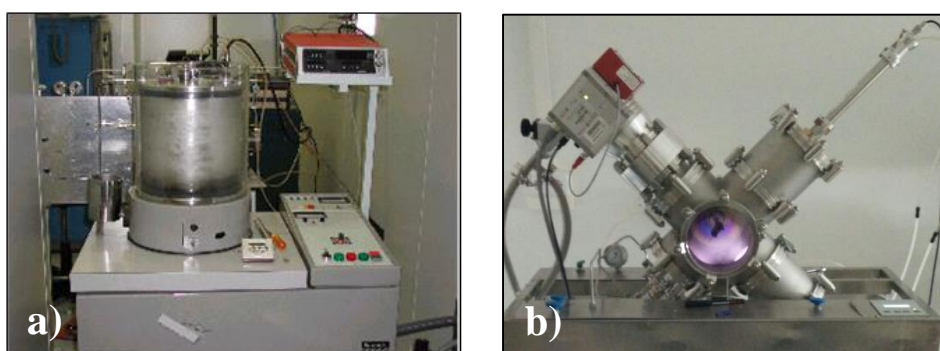


Figura 3.22 – Sistemas de deposición de metales. *a)* Evaporador por efecto Joule empleado para la deposición de metales nobles (Au, Ag). *b)* Sistema de pulverización catódica utilizado para el crecimiento de películas delgadas de aluminio y alúmina.

5. Microsoldadura por Ultrasonidos

El proceso de caracterización de nanodispositivos de cualquier naturaleza supone un estudio sistemático de un número considerable de dispositivos. Por lo tanto, para satisfacer la componente estadística del experimento, es conveniente fabricar cuantos más dispositivos sean posibles sobre el mismo sustrato. Esto supone una

ganancia en término de tiempos de fabricación pero que tiene su repercusión a la hora de tener que contactar los nanodispositivos al mundo real. En términos prácticos el aumento de densidad de objetos sobre el sustrato inhabilita todo tipo de deposición de metales basadas en máscaras mecánicas artesanales (como tiras de papel de aluminio o hilos sub-milimétricos) para la definición de los contactos. En estos casos es indispensable el uso de la técnica de microsoldadura por ultrasonidos. Esta técnica da lugar a resultados como los representados en la *fig. 3.23*.

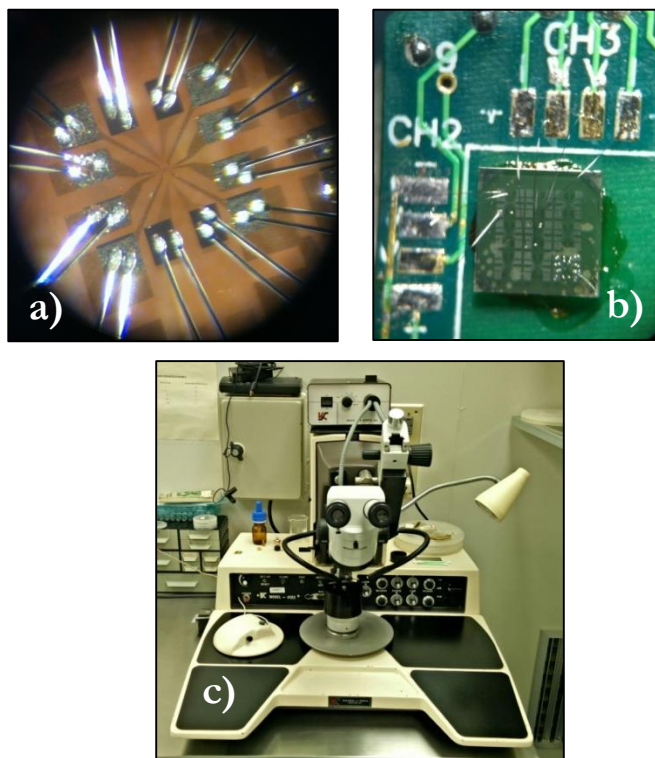


Figura 3.23 – Técnica de *wire-bonding*. *a*) Imagen óptica de un ejemplo de uso de la microsoldadura sobre una muestra de YBCO/LCMO. *b*) Foto que enseña una muestra contactada por microsoldadura sobre un soporte específico para el PPMS. *c*) Equipo de microsoldadura, *K&S Wire Bonder* Modelo n.4123, instalado en la sala blanca del *GMME* de la *Universidad Politécnica de Madrid*.

6. Conclusiones

En este capítulo se han descrito en detalle todas las técnicas empleadas a lo largo de trabajo de tesis para llevar a cabo proceso de micro y nanofabricación de óxidos complejos. El cuidadoso desarrollo y la optimización de las recetas utilizadas ha sido la clave para preservar todas las propiedades de los materiales involucrados en los diferentes procesos, lo cual ha permitido finalmente el diseño y la realización de todos los experimentos tratados en este manuscrito.

7. Referencias

- [1] I. Brodie and J. J. Murray, *The Physics of Micro/Nano-Fabrication* (1992).
- [2] URL http://www.ims.ut.ee/~alar/microtech/Ch1_4/Ch_1_4_4.php (n.d.).
- [3] N. Arjmandi, Updat. Adv. Lithogr. 147 (2013).
- [4] URL: <http://www.elveflow.com/microfluidic-Tutorials/soft-Lithography-Reviews-and-Tutorials/how-to-Get-the-Best-Process/soft-Lithography-Su-8-Baking/> (n.d.).
- [5] W. J. Daughton, J. Electrochem. Soc. **129**, 173 (1982).
- [6] Raith GmbH, *Raith Software Operating Manual*.
- [7] Zeiss SmartSEM - *Operating Software Scanning Electron Microscopy*.
- [8] Raith GmbH, *Raith Manual Reference* (2007).
- [9] U. Katsumi, J. Electron Microsc. (Tokyo). **47**, 143 (1998).
- [10] U. Katsumi and A. Sadao, J. Electron Microsc. (Tokyo). **49**, 157 (1999).
- [11] V. Geringer, D. Subramaniam, a. K. Michel, B. Szafrank, D. Schall, a. Georgi, T. Mashoff, D. Neumaier, M. Liebmann, and M. Morgenstern, Appl. Phys. Lett. **96**, (2010).

- [12] Y. Dan, Y. Lu, N. J. Kybert, Z. Luo, and a. T. C. Johnson, *Nano Lett.* **9**, 1472 (2009).
- [13] C. Mack, *Fundamental Principles of Optical Lithography: The Science of Microfabrication* (John Wiley & Sons, 2008).
- [14] MicroChemicals, (2005).
- [15] S. Lee and D. Hwang, **37**, 283 (2000).
- [16] G. Bridoux, J. Barzola-Quiquia, F. Bern, W. Böhlmann, I. Vrejoiu, M. Ziese, and P. Esquinazi, *Nanotechnology* **23**, 085302 (2012).
- [17] D. Weber, R. Vofély, Y. Chen, Y. Mourzina, and U. Poppe, *Thin Solid Films* **533**, 43 (2013).
- [18] T. Arnal, M. Bibes, a. V. Khvalkovskii, a. Aassime, P. Lecoeur, a. M. Haghiri-Gosnet, B. Mercey, a. K. Zvezdin, and K. a. Zvezdin, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e274 (2006).
- [19] L. E. Hueso, J. M. Pruneda, V. Ferrari, G. Burnell, J. P. Valdés-Herrera, B. D. Simons, P. B. Littlewood, E. Artacho, A. Fert, and N. D. Mathur, *Nature* **445**, 410 (2007).
- [20] F. Andres Cuellar Jimenez, P.h.D. Thesis: *Magnetic Tunnel Junctions Based on Complex Oxides*, 2013.
- [21] J. Tornos Castillo, P.h.D. Thesis: *Spin-Dependent Transport in Oxide Multiferroic Tunnel Junctions*, 2014.

Dispositivos Híbridos Planares basados en LSMO/Grafeno

En este capítulo se presentan resultados procedentes de la fabricación y caracterización mediante magnetotransporte de:

- nanopuentes epitaxiales de manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, crecidos sobre sustratos de SrTiO_3 (100);
- nanodispositivos híbridos basados en grafeno y electrodos epitaxiales de manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Los nanopuentes se han fabricado según las estrategias específicas de nanofabricación desarrolladas en este trabajo de tesis y resumidas en el *capítulo 2*. Los dispositivos se han realizado mediante el uso de una técnica de transferencia mecánica de *flakes* constituidos por tan solo unas pocas capas de grafeno (*few-layer graphene*, FLG) sobre unos nanopuentes de manganita previamente definidos. Estos nanodispositivos manifiestan una conmutación resistiva y un transporte de tipo histerético, como el evidenciado por las medidas de las curvas corriente-tensión (IV). La resistencia se puede cambiar de forma reversible entre los estados de alta y baja resistencia, produciendo una respuesta fiable y representativa de una memoria no volátil. El efecto se analiza en términos

de cambios en la concentración de vacantes de oxígeno en la zona de carga espacial de las barreras *Schottky* que se manifiesta en los contactos.

1. Introducción

Los estados electrónicos sin masa del grafeno, resultantes de sus bandas de dispersión de energía lineales [1] lo convierten en candidato potencial para el transporte coherente de electrones a través de grandes distancias sin interacciones disipativas [2,3]. Nuevos e interesantes diseños de dispositivos, en muchos campos distintos, podrían contemplarse si existiera la posibilidad de inducir en el grafeno interacciones de forma controlada. Por ejemplo, estudios recientes plantean la posibilidad de inducir magnetismo o superconductividad en grafeno depositando átomos o moléculas de hidrógeno [4], de litio [5] o de metales de transición [6,7]. Otro escenario de interés viene dado por la posible incorporación de la interacción espín-órbita, que daría lugar a un aislante topológico con un consistente *band-gap* que pueda ser detectable por técnicas de transporte y espectroscópicas [8–10].

También se ha propuesto un recubrimiento parcial con átomos pesados. Los cálculos de primeros principios indican la posibilidad de inducir o de cambiar las interacciones espín-órbita en el grafeno, en un primer escenario, por la proximidad de una capa magnética [11] y, en un segundo escenario, esto puede ser logrado mediante el uso de una capa de material con una fuerte interacción espín-órbita [12]. La deposición de grafeno en superficies de óxidos de metales de transición correlacionados es un reto interesante para inducir interacciones modulables en el grafeno. Los óxidos complejos de metales de transición son una amplia familia de materiales, en la que se puede encontrar casi cada estado fundamental electrónico de la materia condensada. La naturaleza fuertemente correlacionada de los electrones de conducción que subyacen a la fuerte interacción entre los diversos grados de libertad está en la base de los ricos diagramas de fase que manifiestan una variedad de diferentes estados fundamentales electrónicos con energías características similares, que compiten en el espacio de fase. La combinación de óxidos correlacionados con grafeno puede dar lugar a interacciones de proximidad transmitidos por los orbitales π del grafeno [12], lo que podría dar lugar a una amplia variedad de fenómenos de

proximidad con implicaciones interesantes para el estudio de la física fundamental de estos sistemas y el desarrollo de nuevos conceptos de dispositivos.

En este capítulo se detalla la investigación basada en la fabricación de nanodispositivos de materiales híbridos orgánico/óxido de grafeno/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (FLG/LSMO) realizados a partir de un proceso de transferencia de los *flakes* de unas pocas capas de grafeno (FLG) exfoliados mecánicamente sobre matrices de nanohilos de LSMO. A pesar del discreto número de ejemplos que se pueden encontrar en la literatura, donde estos óxidos se han utilizado como electrodos en dispositivos magnéticos de múltiples capas para el transporte perpendicular a lo largo de pilares 3D [13,14], la presencia en la misma de investigaciones que involucran dispositivos planares que implican el uso de electrodos nanoestructurados son muy escasas [15]; esto puede estar relacionado a dificultades en la nanoestructuración de estos materiales debido a su dureza mecánica o a la alteración de sus propiedades electrónicas causadas por los procesos de ataque (véase el capítulo 3).

2. Fabricación y caracterización de los dispositivos

La fabricación de los dispositivos se ha realizado a partir de películas delgadas epitaxiales de LSMO de 18 nm de espesor, crecidas por pulverización catódica sobre sustratos de SrTiO₃ (véase el capítulo 2). La fig. 4.1 muestra un esquema de la geometría de los dispositivos de FLG/LSMO.

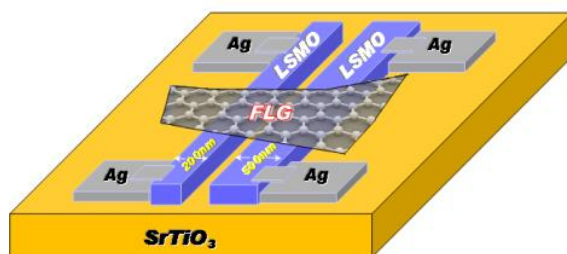


Figura 4.1 – Ilustración esquemática del nanodispositivo híbrido de FLG/LSMO. Se observa la presencia de un *flake* de grafeno depositado sobre dos electrodos sub-micrométricos y asimétricos de LSMO. Los contactos de plata (Ag) favorecen la conexión eléctrica al “mundo real”.

2.1 Grabado de nanoelectrodos de LSMO

La definición de los electrodos en forma de nanopuentes de manganita se ha llevado a cabo mediante el uso de la técnica de litografía por haz de electrones y procesos de grabado en húmedo, ampliamente detallados en el capítulo 3. Como resultados se han obtenido nanohilos de LSMO cuyo aspecto se muestra en la *fig. 4.2*.

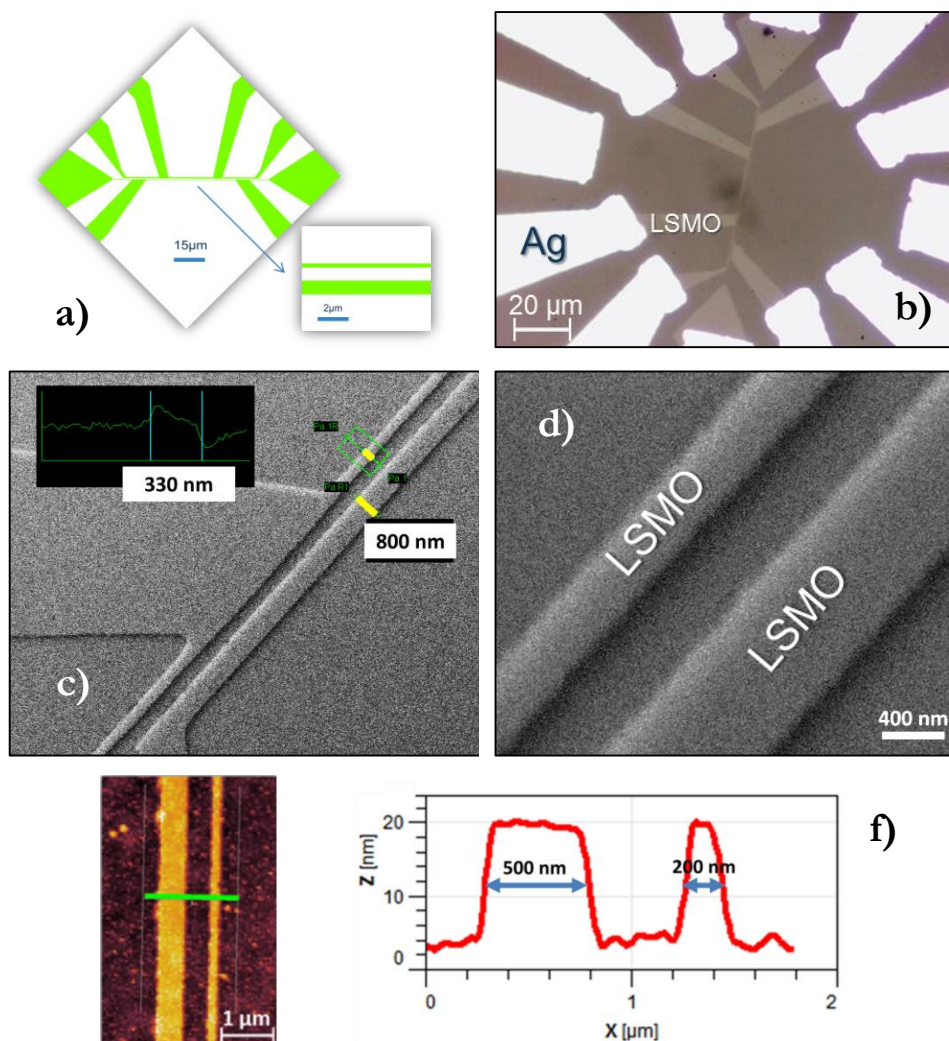


Figura 4.2 – *a)* Patrón de litografía electrónica para la definición de nanopuentes, con **cuatro contactos** por cada uno, sobre películas delgadas de manganita de LSMO. *b)* Imagen de microscopia óptica de un dispositivo

basado en dos nanopuentes asimétricos de LSMO con elevado *aspect-ratio*. En la foto se puede apreciar el aspecto del patrón de LSMO (gris claro) y la presencia de contactos metálicos de plata, definidos mediante un proceso estándar de fotolitografía. *c)* Imagen SEM de una porción de dispositivo en la que se observa la presencia de dos nanopuentes de LSMO de distinta anchura y ~500 nm de separación. También son visibles los contactos de manganita que se utilizan para caracterizar el dispositivo. *d)* Imagen SEM de alta magnificación que muestra la calidad del perfil de los nanopuentes del mismo dispositivo que en *c)*. *e)* Imagen AFM de los nanopuentes. *f)* Perfil correspondiente a la línea verde marcada en *e)* que muestra el perfil abrupto de los hilos de LSMO.

2.2 Magnetotransporte en nanopuentes de LSMO

Las medidas de transporte en función de la temperatura y del campo magnético de las láminas delgadas de manganita proporcionan la información básica para la identificación y cuantificación de las propiedades eléctricas y magnéticas más relevantes. Debido a que la manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ pertenece a la familia de los sistemas electrónicos fuertemente correlacionados, cuyo mecanismo de conducción se basa en el doble-canje, las medidas de transporte eléctrico presentan una transición metal-aislante (MIT) cuya temperatura crítica coincide con la temperatura de Curie. En la fase metálica, cuando $T < T_{\text{Curie}}$, el sistema es ferromagnético mientras que para $T > T_{\text{Curie}}$ la manganita manifiesta una fase aislante y paramagnética [16]. Las películas delgadas de LSMO crecidas por el GFMC poseen una temperatura de Curie y una imanación de saturación a baja temperatura muy próximas a las del material masivo (*bulk*) [17]. Por lo tanto, resulta evidente que la manera más directa de proceder a la evaluación de las características tanto eléctricas como magnéticas de los nanopuentes de LSMO frente a las películas de origen es la de comparar las medidas de magnetotransporte de ambos sistemas. En primer lugar, después de cada proceso de fabricación, se ha procedido con la comparación de las características de resistividad frente a temperatura (RT) de la película delgada sin litografiar y la del nanopuente. Posteriormente se han realizado medidas de las características corriente-tensión (IV) y resistencia-campo magnético (RH) en función de la temperatura, como se muestra a continuación en la *fig. 4.3*.

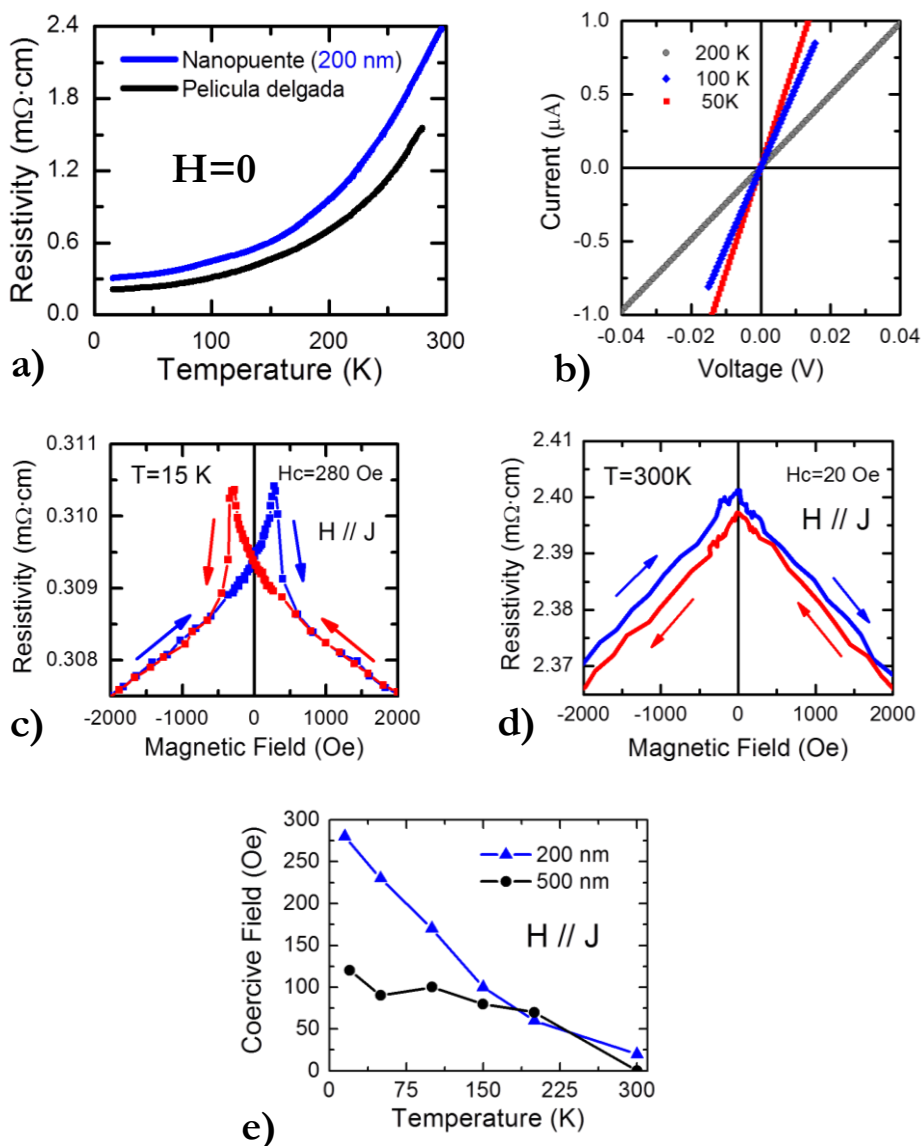


Figura 4.3 – Medidas de magnetotransporte con campo magnético aplicado paralelamente al nanopuente de manganita. **a)** Comparación entre las curvas de RT, sin campo magnético aplicado, de un nanopuente de 200 nm de anchura (en azul) medido en configuración de cuatro puntas, fabricado a partir de una lámina de LSMO de 18 nm de grosor (en negro), medida en configuración “Van der Pauw”. **b)** Características IV a dos puntas y $H=0$ del nanopuente de 200 nm que exhiben un comportamiento lineal (óhmico) a distintas temperaturas. **c)** Curva de magnetorresistencia a 15 K que muestra los picos de magnetorresistencia anisótropa (AMR) en correspondencia del campo coercitivo (280 Oe) de un nanopuente de manganita de 200 nm de anchura. **d)** RH de mismo nanohilo de LSMO que manifiesta un comportamiento magnético, con un campo coercitivo de ~ 20 Oe, a temperatura ambiente. **e)** Dependencia del campo coercitivo en función de la temperatura y de la anchura de los nanopuentes de LSMO. Se puede distinguir como por temperaturas inferiores a 150 K la diferencia en los campos coercitivos es relevante.

Todas las medidas de magnetotransporte (excepto las IV) se han realizado en configuración de cuatro contactos (*Van der Pauw*, en el caso de las películas delgadas y geometría de cuatro puntas, en el caso de los nanopuentes), como se ha explicado en el capítulo 2, párrafo 6.

Observando las características en la *fig. 4.3* se puede concluir que el proceso de nanofabricación desarrollado mantiene sustancialmente inalteradas las propiedades intrínsecas del LSMO. Ocasionalmente se aprecia un pequeño aumento de la resistividad (*fig. 4.3a*) que no influye sobre la respuesta magnética (*fig. 4.3d*) de la manganita, incluso para hilos de anchura de ~ 50 -60 nm. El comportamiento óhmico observado en las características IV en todo el rango de temperaturas demuestra que la plata es el candidato ideal para contactar nanoestructuras basadas en LSMO. La caída abrupta de la resistencia en correspondencia del campo coercitivo del hilo en la medida de AMR en la *fig. 4.3c*, es consistente con un estado magnético de monodominio del nanopuente. Contrariamente, aplicando el campo magnético en el plano y perpendicularmente al nanopuente, las medidas de AMR evidencian un estado de dominios en la estructura (*fig. 4.4*). La *fig. 4.3e* muestra la posibilidad de emplear nanopuentes de anchura variable para lograr campos coercitivos distintos en un amplio rango de temperaturas ($T < 150$ K). Esto, evidentemente, abre a la posibilidad de realizar dispositivos espintrónicos nanométricos basados en LSMO.

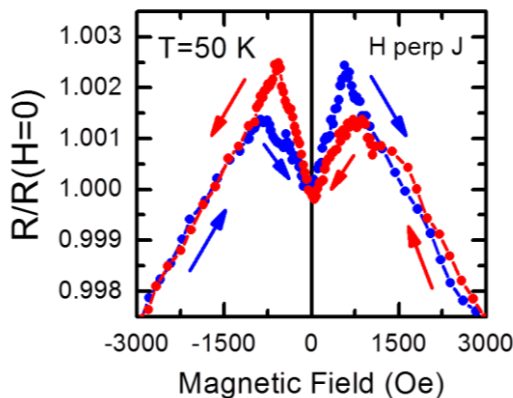


Figura 4.4 – RH a 50 K de un nanopuente de 300 nm de ancho con campo paralelo al plano y perpendicular al puente de LSMO. La curva presenta una AMR característica de una estructura compleja de dominios magnéticos en el interior del puente de manganita. En el eje vertical se representa la resistencia normalizada al valor medido sin campo para facilitar la identificación del cambio relativo de resistencia entre los distintos picos visibles.

2.3 Exfoliación mecánica y técnica de transferencia del *Few-Layer Graphene* (FLG)

Para la obtención de *flakes* de unas pocas capas de grafeno FLG, típicamente entre 2 y 5, se ha recurrido al uso de la técnica estándar de exfoliación mecánica [1] a partir de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) fabricado por *Goodfellow Cambridge Ltd.* El FLG, exfoliado mecánicamente y depositado previamente sobre obleas de Si con 300 nm de SiO₂, se ha depositado sobre los nanopuentes de manganita de LSMO utilizando una técnica de transferencia (*fig. 4.5*) basada en el uso de *polimetilmetacrilato* (PMMA) [18,19]. El proceso de alineación del FLG sobre los nanopuentes se ha llevado a cabo manualmente, con la ayuda de unas pinzas metálicas y un microscopio óptico de baja magnificación (10×–20×). La identificación del número de capas de los FLG utilizados para la fabricación de los dispositivos ha sido realizada por Susana Álvarez y Alicia de Andrés en el Insituto de Ciencias de Materiales de Madrid (CSIC), mediante medidas de espectroscopía *micro-Raman* [20].

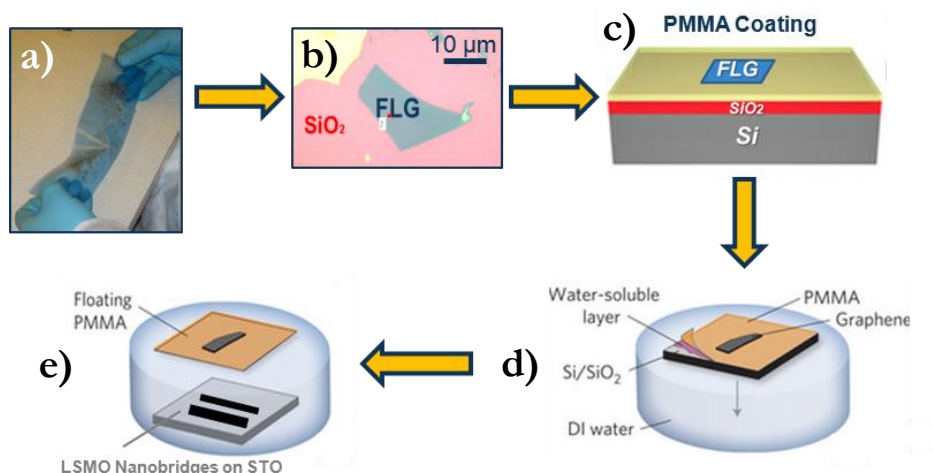


Figura 4.5 – Secuencia de pasos para la transferencia de FLG sobre un patrón de nanopuentes de LSMO, previamente exfoliado sobre un sustrato de silicio con óxido térmico (300 nm). **a)** Aspecto del *blue tape* en el que es visible la presencia de “manchas” grises que representan las zonas de mayor concentración de grafito. **b)** Imagen óptica de un *flake* de FLG (4-5 capas) depositado sobre un sustrato de Si/SiO₂ (300 nm). **c)** Deposición del PMMA sobre el sustrato que posteriormente se calienta a 150°C durante 10 min para conseguir la evaporación del disolvente y la adhesión del PMMA al FLG. **d)** El sustrato de silicio se sumerge en agua desionizada y, con la ayuda de unas pinzas, se despegla la capa de PMMA de la superficie. **e)** La película de PMMA que contiene el

FLG a transferir, se arrastra sobre la superficie del sustrato de STO y nanopuentes de manganita, previamente sumergida en el mismo volumen de agua. Finalmente se saca el sustrato y, usando un microscopio óptico, se alinea la película de PMMA hasta conseguir la correcta alineación entre el FLG y los nanohilos de manganita y se procede con un recocido a 110°C durante 20 min para la evaporación del agua residual. El *lift-off* del PMMA se ha realizado por inmersión en acetona caliente a 80°C durante 12 horas. Imágenes adaptadas de [19].

3. Resultados Experimentales

Para la realización de las medidas de transporte ha utilizado una configuración de cuatro contactos, inyectando corriente entre dos extremos de los electrodos del dispositivo y midiendo la tensión entre los restantes dos extremos (*fig. 4.6*).

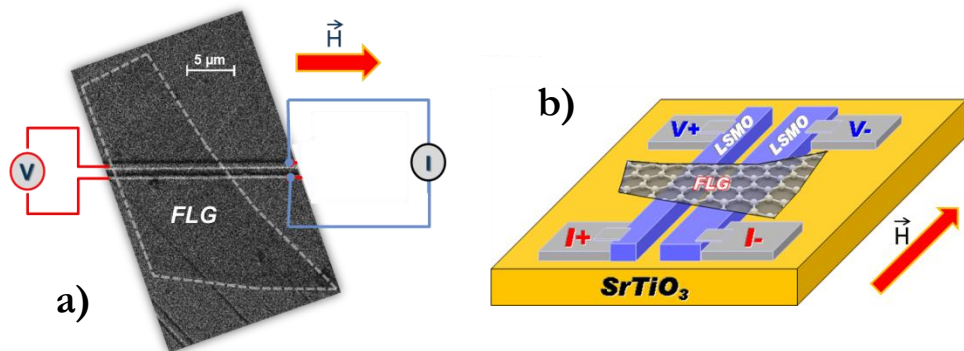


Figura 4.6 – Configuración de medida de cuatro puntas en dispositivos híbridos basados en FLG/LSMO, con el campo magnético paralelo a los nanopuentes de manganita. **a)** Imagen SEM del dispositivo y esquema de la configuración de medida **(b)**.

Esta configuración permite corregir la resistencia de contacto entre los *pads* de plata y la manganita. Sin embargo es importante notar que la resistencia de contacto entre LSMO y grafeno, esencial para estudio de la física del dispositivo, no es eliminada por la corrección debida a la configuración de cuatro puntas.

Las medidas de resistencia frente a temperatura del dispositivo FLG/LSMO, sin campo magnético aplicado, muestra una transición metal-aislante (MIT) a una temperatura de 150 K (*fig. 4.7*). Los valores de resistencia detectados son mucho mayores que los de los contactos e incluso resultan ser varios ordenes de magnitud mayores que los valores típicamente encontrados en los dispositivos de grafeno con geometrías similares [2].

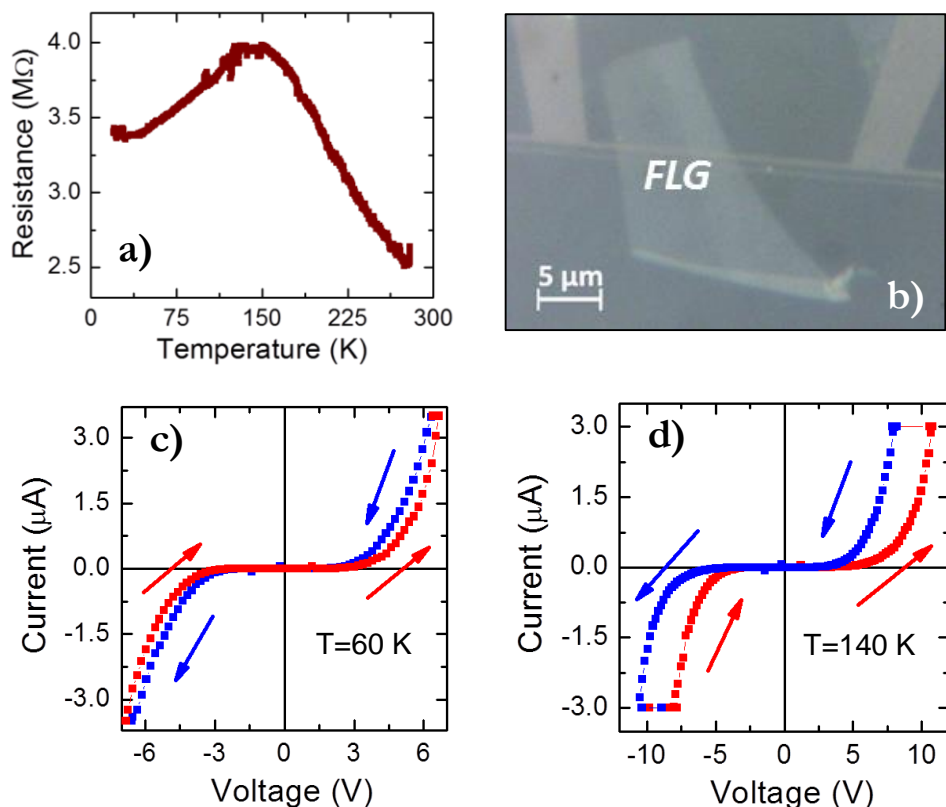


Figura 4.7 – *a)* Curva RT de un dispositivo híbrido de FLG/LSMO medido a corriente constante ($I=1 \mu A$). *b)* Imagen óptica de uno de los dispositivos realizados. *c)* Curva IV a 60 K que muestra un comportamiento histerético de tipo memristivo. *d)* Característica IV a 140 K en la que se observa un comportamiento de tipo *pinched-diode*.

Esto, junto con las fuertes no linealidades en el transporte que se describen a continuación, sugieren que la resistencia está dominada por la resistencia de contacto entre la manganita y el grafeno. Comprobaciones adicionales del estado magnético y de la transición metal-aislante de los nanopuentes individuales, posteriores al proceso de fabricación del dispositivo híbrido, descartan cualquier alteración posible introducida durante el proceso de transferencia del grafeno. Por lo tanto, la temperatura deprimida de la transición metal-aislante, en comparación con la de los electrodos, ocurre debido a la modificación del nivel de dopaje de la manganita en la pequeña área de contacto con grafeno. Aunque la rugosidad de las capas de manganita es de 0.2 nm *rms* sobre un

micrométrico cuadrado de área, los saltos del orden de una celda unidad, debido a su cercanía, dan lugar a pequeñas superficies eficaces de contacto. Es en estos puntos de contacto en donde grandes campos eléctricos se acumulan y pueden originar cambios en la concentración de vacantes de oxígeno, lo que puede causar cambios significativos en el dopaje.

Las caracterizaciones mediante curvas IV muestran un carácter fuertemente no lineal y asimétrico, como es visible en la *fig. 4.7c,d*. Esto sugiere la presencia de barreras de energía para el transporte electrónico a través de la interfase. Además, las curvas IV exhiben una histéresis significativa que es función del sentido del barrido en voltaje. Esta característica es propia del fenómeno de *resistive switching* [21]. El *resistive switching* en estructuras basadas en manganitas es un fuerte indicio de la presencia de acumulación de vacantes de oxígeno, como consecuencia de campos eléctricos locales intensos que se generan en los contactos. En barridos de tensión desde voltajes negativo (-10 V) la resistencia muestra un comportamiento rectificante y una mayor resistencia para tensiones positivas. Incrementando el voltaje aplicado hasta altos valores positivos (+10 V) la resistencia cambia a un estado diferente (también rectificante) de mayor resistencia, por tensiones negativas. El comportamiento rectificante observado es una forma de asimetría inesperada para una estructura totalmente simétrica como la del dispositivo estudiado. Además, el estado de resistencia activado bajo la aplicación de un voltaje (*resistive switching*) es persistente si no se aplica un valor de tensión suficientemente grande y opuesto. Para temperaturas superiores a 100 K el dispositivo muestra un comportamiento marcadamente diferente que consiste en un *resistive switching* de tipo bipolar.

4. Discusión

▪ Curvas IV de alta temperatura: Efecto *pinched-diode*

Los efectos observados se atribuyen a la presencia de campos eléctricos intensos que se generan en las interfaces y que a su vez provocan una importante modificación de la concentración de vacantes de oxígeno en los contactos. En la interfase grafeno/manganita se formarán barreras de energía en el lado de la manganita que se

4

extienden sobre distancias del orden de la longitud de apantallamiento de *Thomas-Fermi* para nivelar los potenciales electroquímicos. Debido a la diferencia existente entre las funciones de trabajo entre grafeno [22] (4.2 eV) y manganita de [23,24] (4.8 eV), se espera que los huecos se transfieran de la manganita al grafeno. Esto dará lugar a una barrera de tipo *Schottky* para la inyección de huecos, desde la manganita, que se verá apantallada por un campo eléctrico que apuntará desde el grafeno hacia la manganita [25,26]. Cuando uno de los electrodos está polarizado positivamente con respecto al otro, una de las uniones de grafeno/manganita estará en una configuración de polarización directa mientras que la otra se verá polarizada inversamente. La unión polarizada inversamente es la que contribuirá más a la resistencia de contacto. Aumentando el voltaje aplicado, las vacantes de oxígeno serán empujadas lejos de esta interfase y esto creará un campo eléctrico en la manganita que apunta hacia la interfase lo que facilitará la reducción la barrera de energía efectiva del contacto dando lugar al fenómeno del *resistive switching*, en el estado de baja resistencia. Además, la acumulación (reducción/disminución) de vacantes de oxígeno en la interfase tiene efecto sobre el debilitamiento (refuerzo) del acoplamiento electrónico entre ambos materiales. Un trabajo reciente [22] muestra que la oxidación de la capa superior de grafeno sobre manganita se suprime en la interfase debido a la acumulación de vacantes de oxígeno. El acoplamiento electrónico entre el óxido y el grafeno se produce a través de la hibridación de los orbitales π del oxígeno y del carbono. Por lo tanto, la acumulación de vacantes de oxígeno en la interfase romperá la hibridación y contribuirá a aumentar la barrera de energía del contacto. Debido a que para una configuración voltaje/corriente dada, el campo eléctrico aplicado apuntará a la interfase en uno de los contactos y lejos de la interfase en el otro, se producirá una acumulación de vacantes de oxígeno en el primero y una reducción/disminución en el segundo. Dado que esta acumulación se produce de manera abrupta en relación con el voltaje de *switching*, esto repercute fuertemente en el incremento de la energía de la barrera, dando lugar al salto hacia el estado de baja resistencia.

▪ Curvas IV de baja temperatura: Efecto memristivo

A bajas temperaturas ($T < 100$ K), el comportamiento histerético es menos pronunciado y las curvas IV muestran un efecto de tipo memristivo, es decir, la resistencia toma valores grandes (pequeños) en barridos de voltaje de negativo a positivo (de positivo

a negativo) dando lugar a dos posibles estados estables de resistencia, para un valor de tensión dado que se puede escribir mediante la aplicación de valores grandes de tensión positiva o negativa. Pero, más importante, a bajas temperaturas las características IV son simétricas en voltaje (desaparece el comportamiento rectificante), lo que sugiere que el comportamiento memristivo no procede de la modulación de una barrera *Schottky*, como el observado en el caso de alta temperatura. La barrera de contacto (*Schottky*) se ve reducida en el estado metálico y el efecto dominante es la barrera túnel resultante de la estructura orbital modificada o de la disminución de la coordinación en la superficie. Esta reducción de la barrera de *Schottky* también podría explicar la disminución de la resistencia al bajar la temperatura (véase la *fig. 4.7a*). La resistencia a baja temperatura se ve fuertemente modulada por campo eléctrico (no importa su dirección) debido al efecto de *resistive switching* de las capas de manganita altamente resistivas. Es oportuno observar que este comportamiento es una reminiscencia del efecto encontrado anteriormente en estructuras de Pt/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/ multicapa grafeno [22] y que se ha atribuido a cambios en la oxidación del grafeno en la interfase, aunque no se puede descartar la presencia de carga atrapada en la interfase relacionadas con las impurezas adsorbidas por la superficie del grafeno.

▪ Efecto de tipo “Memoria no Volátil”

Los ciclos de histéresis en las curvas IV muestran la existencia de dos posibles valores de la corriente eléctrica a una tensión dada. A continuación, se muestra que estos dos valores de resistencia son estables y que se pueden alcanzar mediante la aplicación de un voltaje suficientemente grande (positivo o negativo). Estos estados biestables de resistencia producen un efecto de tipo “memoria no volátil”. El panel superior de la *fig. 4.8* muestra una secuencia de pulsos de voltaje de escritura-lectura-borrado-lectura, mientras que en el panel inferior de la misma figura se representan los valores correspondientes de corriente medidos. Para alcanzar el estado de baja y de alta resistencia se ha fijado la tensión respectivamente a 10 V (escritura) y -10 V (borrado). La tensión de lectura es de 7,5 V. Cabe destacar que los estados de resistencia se mantienen incluso después de la aplicación de 0 V al dispositivo.

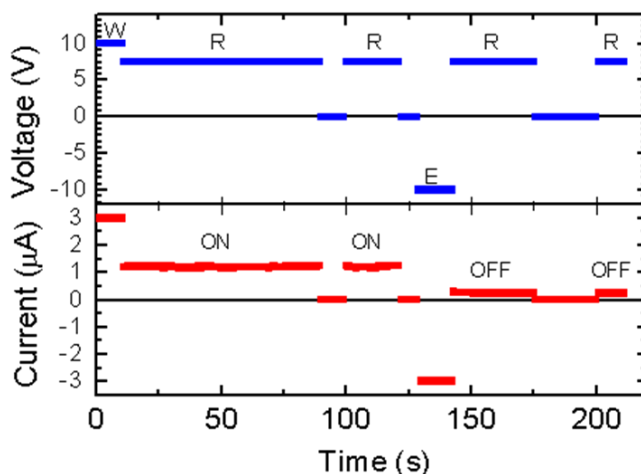


Figura 4.8 – Efecto memoria de un dispositivo híbrido de FLG/LSMO medido a 140 K. Después de la aplicación de una tensión de escritura de 10 V (*Write*) la notable relación de corriente entre los estados ON/OFF (grafica inferior) es detectada mediante la aplicación de un voltajes de lectura (*Read*) de 7.5 V (grafica superior).

Este estudio ha sido realizado en cuatro muestras diferentes, todas las cuales han mostrado resultados similares. El efecto es robusto, la conmutación de la resistencia es reversible y fue seguido, típicamente, a lo largo de 10 a 20 ciclos por cada temperatura hasta más de 200 conmutaciones. También se ha observado una considerable relación entre los estados de ON/OFF (cuya proporción es del orden de 5, medida a 140 K). Esta alta relación de ON/OFF en la proximidad de la transición metal-aislante indica que parte del cambio de resistencia observado puede ser debido a variaciones en el dopaje debido a la modulación de la concentración de vacantes de oxígeno en el contacto. La acumulación de vacantes de oxígeno (reducción/disminución) favorece el dopaje con electrones/huecos lo que a su vez provoca un desplazamiento de la temperatura de la transición metal-aislante hacia temperaturas más bajas/altas, dando lugar a un gran cambio de los valores de resistencia en relación con la MIT, como se ha observado. A temperatura ambiente, la relación ON/OFF a un voltaje de lectura de 2,5 V es de ~1.8 (que sigue siendo lo suficientemente grande para las aplicaciones) y las tensiones de escritura y borrado pueden reducirse por debajo de 5 V.

5. Conclusiones

En los nanodispositivos basados en FLG/LSMO se ha encontrado un transporte rectificante e histerético en las interfaces entre manganita y el grafeno, a temperaturas que varían entre 10 y 300 K, y que es provocado por la transferencia de carga que tiende a equilibrar los potenciales electroquímicos. El fenómeno de *resistive switching* encontrado se produce debido a la modulación de la concentración de vacantes de oxígeno en el contacto, causada por la aplicación de un campo eléctrico externo. Como resultado, la resistencia puede ser fijada, mediante la aplicación de una tensión adecuada, entre dos valores estables de alta y baja, lo cual da lugar a un efecto de memoria biestable. Este comportamiento podría ser explotado en los futuros diseños tanto de memorias no volátiles basadas en grafeno como en aplicaciones nanoelectrónicas.

6. Referencias

- [1] K. S. Novoselov, a K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, and a a Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] N. Tombros, C. Jozsa, M. Popinciuc, H. T. Jonkman, and B. J. van Wees, *Nature* **448**, 571 (2007).
- [3] B. Dlubak, M. Martin, R. S. Weatherup, H. Yang, C. Deranlot, R. Blume, R. Schloegl, A. Fert, A. Anane, S. Hofmann, P. Seneor, and J. Robertson, (2012).
- [4] K. M. McCreary, A. G. Swartz, W. Han, J. Fabian, and R. K. Kawakami, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 1 (2012).
- [5] G. Profeta, M. Calandra, and F. Mauri, *Nat. Phys.* **8**, 131 (2012).
- [6] K. T. Chan, J. B. Neaton, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **77**, 1 (2008).
- [7] Z. Qiao, S. a. Yang, W. Feng, W.-K. Tse, J. Ding, Y. Yao, J. Wang, and Q. Niu, *3* (2010).
- [8] H. Jiang, Z. Qiao, H. Liu, J. Shi, and Q. Niu, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 1 (2012).

- [9] H. Zhang, C. Lazo, S. Blügel, S. Heinze, and Y. Mokrousov, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 1 (2012).
- [10] C. Weeks, J. Hu, J. Alicea, M. Franz, and R. Wu, *Phys. Rev. X* **1**, 1 (2011).
- [11] H. X. Yang, a. Hallal, D. Terrade, X. Waintal, S. Roche, and M. Chshiev, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 1 (2013).
- [12] D. Marchenko, a. Varykhalov, M. R. Scholz, G. Bihlmayer, E. I. Rashba, a. Rybkin, a. M. Shikin, and O. Rader, *Nat. Commun.* **3**, 1232 (2012).
- [13] M. Prezioso, A. Riminucci, I. Bergenti, P. Graziosi, D. Brunel, and V. a Dediu, *Adv. Mater.* **23**, 1371 (2011).
- [14] L. E. Hueso, I. Bergenti, a. Riminucci, Y. Q. Zhan, and V. Dediu, *Adv. Mater.* **19**, 2639 (2007).
- [15] L. E. Hueso, J. M. Pruneda, V. Ferrari, G. Burnell, J. P. Valdés-Herrera, B. D. Simons, P. B. Littlewood, E. Artacho, A. Fert, and N. D. Mathur, *Nature* **445**, 410 (2007).
- [16] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, a Asamitsu, Y. Moritomo, and M. Kasai, *J. Appl. Phys.* **79**, 5288 (1996).
- [17] F. Bruno, J. Garcia-Barriocanal, M. Varela, N. Nemes, P. Thakur, J. Cezar, N. Brookes, a. Rivera-Calzada, M. Garcia-Hernandez, C. Leon, S. Okamoto, S. Pennycook, and J. Santamaria, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 8 (2011).
- [18] A. Reina, H. Son, L. Jiao, B. Fan, M. S. Dresselhaus, Z. Liu, and J. Kong, *J. Phys. Chem. C* **112**, 17741 (2008).
- [19] C. R. Dean, a F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 722 (2010).
- [20] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
- [21] R. Waser and M. Aono, *Nat. Mater.* **6**, 833 (2007).
- [22] W. Lee, G. Jo, S. Lee, J. Park, M. Jo, W. Lee, G. Jo, S. Lee, J. Park, M. Jo, J. Lee, S. Jung, S. Kim, J. Shin, S. Park, T. Lee, and H. Hwang, **032105**, 2011 (2011).

- [23] G. Giovannetti, P. a. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. Van Den Brink, and P. J. Kelly, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 4 (2008).
- [24] a. Fujimori, a. Ino, J. Matsuno, T. Yoshida, K. Tanaka, and T. Mizokawa, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **124**, 127 (2002).
- [25] I. Bergenti, V. Dediu, E. Arisi, T. Mertelj, M. Murgia, a. Riminucci, G. Ruani, M. Solzi, and C. Taliani, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* **5**, 309 (2004).
- [26] S. Tongay, M. Lemaitre, X. Miao, B. Gila, B. R. Appleton, and a. F. Hebard, *Phys. Rev. X* **2**, 1 (2012).

Pinning de Vórtices en YBCO

El diseño de redes artificiales de vórtices representa una meta importante para aplicaciones a gran escala de los cupratos superconductores. Aunque por una parte se ha demostrado como las inclusiones nanométricas desordenadas son capaces de modificar el diagrama de fase de vórtices y de incrementar la corriente crítica [1,2], el efecto de nanoestructuras ordenadas de óxidos ha quedado esencialmente sin explorar. Esto es debido al tamaño muy pequeño de la nanoestructura impuesto por la longitud de coherencia extremadamente corta de los cupratos, y a las dificultades tecnológicas en el proceso de nanofabricación. Sin embargo, los novedosos fenómenos que ocurren en las interfaces de los óxidos abren un amplio espectro de oportunidades tecnológicas para la interacción con la superconductividad en los cupratos.

En este capítulo se mostrará un mecanismo inusual de supresión de largo alcance de la superconductividad que ocurre en la interfase entre manganitas/cuprato que afecta a la nucleación de los vórtices y proporciona un novedoso mecanismo de *pinning* de vórtices. En particular, se muestrearán las evidencias de *pinning* conmensurado en películas delgadas de YBCO crecidas sobre redes ordenadas de *nanodots* ferromagnéticos de LCMO. El *pinning* de vórtices es explicado en términos de reducción de la energía de condensación inducida por efecto de proximidad alrededor del *nanodot* magnético que actúa aumentando la fricción entre la red ordenada de puntos y la red de vórtices en la fase de líquido.

Este resultado muestra que todo tipo de óxido en forma de nanoestructuras ordenadas constituye una nueva y poderosa ruta para la manipulación artificial de vórtice en los cupratos.

1. Introducción

Aplicando un campo magnético de intensidad H superior al valor del campo crítico inferior (H_{c1}) e inferior al campo crítico superior (H_{c2}), un superconductor de tipo II permite que el flujo magnético penetre en el material en forma de vórtices, dando lugar a la que se conoce como *fase mixta* [3]. Debido a la cuantización del flujo, cada vórtice solo puede contener en su interior un *cuanto de flujo magnético* que representa una constante universal definida como:

$$\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \cdot 10^{-15} Wb \quad 5.1$$

donde h es la constante de *Planck* y e la carga del electrón. A partir de la definición de cuanto de flujo magnético se deduce inmediatamente que el número de vórtices por unidad de superficie es $n_v = B/\phi_0$.

Físicamente el núcleo de un vórtice consiste en una pequeña fracción de material en estado normal que asume una forma cilíndrica con una base de radio correspondiente a la longitud de coherencia ξ del superconductor, donde el parámetro de orden n_s decae a cero y mientras que el campo magnético local alcanza su máximo valor. Alrededor del núcleo circula una supercorriente, de densidad J_s , que extendiéndose sobre distancias del orden de la longitud de penetración λ es capaz de apantallar el resto del material que se encuentra en el estado superconductor (*fig. 5.1*).

Debido a la interacción entre las corrientes de apantallamiento, los vórtices experimentan fuerzas repulsivas entre ellos. En el 1957 *A. Abrikosov* demostró que la configuración de mínima energía se obtiene para una disposición de los vórtices de tipo triangular [4,5]. Diferentes tipos de técnicas de caracterización facilitan la identificación y la descripción de la morfología de vórtices, entre ellas: microscopía de efecto túnel (STM) [5,6], *Bitter decoration* [7,8], Microscopía de fuerzas de *Lorentz* [9].

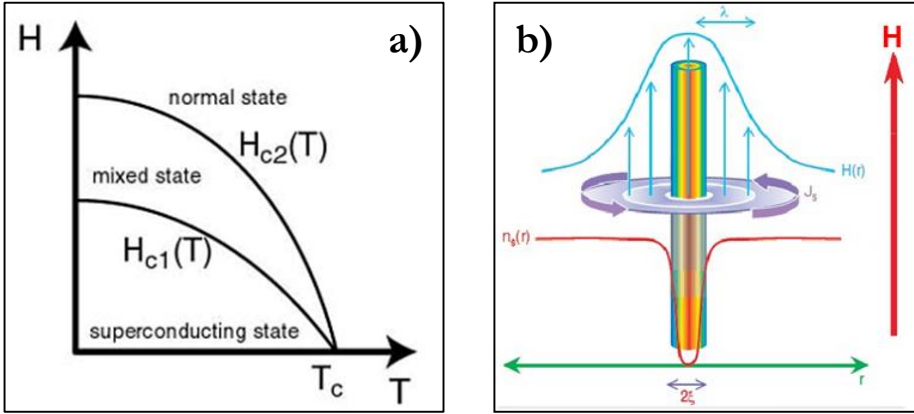


Figura 5.1 – **a)** Diagrama de fase de un superconductor de tipo II. A baja temperatura y bajo campo magnético externo aplicado, el campo es completamente expulsado (fase *Meissner*). Incrementando el campo hasta valores $H_{c1} < H < H_{c2}$ se alcanza la *fase mixta* en la que se forman los vórtices. Para campos magnéticos $H > H_{c2}$ el material vuelve a su estado normal. **b)** Esquema de la geometría de un vórtice en un superconductor de tipo II y de sus longitudes características. H representa el campo magnético externo, $n_s(r)$ la densidad de electrones superconductores, $H(r)$ el campo magnético local, λ y ξ son las longitudes de penetración de y de coherencia, J_s la densidad de corriente de apantallamiento.

Aplicando una corriente \vec{J} en dirección perpendicular a los vórtices presentes en el material es posible generar el movimiento de los mismos. Consecuentemente cada vórtice siente la acción de la fuerza de *Lorentz* \vec{f}_L dada por la expresión:

$$\vec{f}_L = \vec{J} \times \vec{\phi}_0 \quad 5.2$$

Debido a la influencia de la fuerza de *Lorentz* los vórtices empezarán a desplazarse con una velocidad \vec{v} , lo cual da lugar a un campo eléctrico:

$$\vec{E} = \vec{v} \times \vec{B} \quad 5.3$$

Siendo $\vec{f} = e \vec{E}$ y $\vec{E} = \rho \vec{j}$ (ley de *Ohm*) se deduce que este movimiento está sujeto a una interacción de tipo resistivo lo cual conlleva disipación de energía, que eventualmente puede destruir la superconductividad [3].

1.1 *Pinning* de vórtices

Como se ha explicado anteriormente, cuando se genera un vórtice la superconductividad se destruye en el interior de su propio núcleo que se encuentra en el estado normal. Este proceso implica un coste energético. Sin embargo, si el superconductor posee defectos intrínsecos (dislocaciones, fronteras de grano, impurezas, vacantes, etc.) en los que el material ha dejado de ser superconductor, los vórtices experimentarán una fuerza atractiva f_p (fuerza de *pinning* o anclaje) que hará que se anclen a dichos defectos para favorecer la reducción de la energía total del sistema ya que los vórtices “ven” a los defectos como barreras de potencial. La fuerza de *pinning* f_p puede compensar la fuerza de *Lorentz* f_L reduciendo la movilidad de los vórtices.

La expresión 5.2 muestra la dependencia de f_L de la densidad de corriente J . Cuando en el sistema se inyecta una corriente que da lugar a una $f_p > f_L$, el transporte electrónico se produce sin disipación (se preserva el estado superconductor de resistencia nula). Por el contrario, cuando el valor de J da lugar a la condición de $f_p < f_L$, los vórtices empiezan a moverse dando lugar a una resistencia finita. La densidad de corriente J que representa la frontera entre ambos casos se define como *densidad de corriente crítica* (o *densidad de corriente de depinning*) J_c . Esta representa la máxima densidad de corriente que el superconductor puede soportar sin oponer resistencia al paso de corriente.

La física del anclaje de vórtices se basa en dos mecanismos fundamentales conocidos como: *core pinning* y *pinning magnético*.

El ***core pinning*** viene dado por la presencia de defectos intrínsecos o artificiales introducidos en el superconductor que dan lugar a la fenomenología explicada al principio de este apartado.

El ***pinning magnético*** se basa en la presencia de defectos magnéticos en el superconductor. Un defecto posee una imanación propia que induce en el superconductor una supercorriente de apantallamiento capaz de expulsar el campo de dispersión generado por el momento magnético del propio defecto. Aplicando un campo magnético externo en el superconductor empezarán a formarse vórtices cuyas supercorrientes dan lugar al confinamiento del campo magnético en el núcleo del vórtice. El sentido de las supercorrientes depende de la dirección del campo externo aplicado y de la imanación de

cada defecto. Cuando un vórtice se coloca en correspondencia de un defecto magnético, dependiendo de la orientación relativa de la imanación del defecto con respecto al campo magnético externo, ambas supercorrientes pueden experimentar una interacción de tipo atractivo o repulsivo.

1.1.1. Pinning artificial

Los avances en la nanofabricación de las últimas dos décadas han dado lugar a la posibilidad de implementar una enorme variedad de estructuras de *pinning* en los superconductores, lo que permite controlar el movimiento de los vórtices. La dinámica de vórtices en geometrías confinadas ha fomentado el estudio de las propiedades fundamentales de los vórtices y el diseño de dispositivos basados en su movimiento. Sin embargo, uno de los mayores retos de la investigación se centra en la mejora de algunos parámetros críticos de los materiales superconductores. Para las aplicaciones tecnológicas de un superconductor es necesario contar con elevadas corrientes críticas. Para este propósito la introducción de centros de *pinning* artificiales ha resultado ser la clave para lograr este resultado. En general, existen dos tipos diferentes de centros de *pinning* artificiales:

- Defectos aleatorios

A esta clase pertenecen los defectos introducidos por medio de métodos de dañado por irradiación [10], patrones desordenados de agujeros [11,12] y otras técnicas. En particular, se ha probado que en cupratos superconductores la introducción de estos defectos resulta ser muy eficiente en cuanto a reducción de la disipación debida al movimiento de los vórtices [13]. Un estudio reciente, llevado a cabo por *Llordés* y colaboradores, muestra nuevas funcionalidades obtenidas a partir de *pinning* en YBCO generado por una distribución aleatoria de defectos de nanocompuestos cristalinos [14]: a diferencia de los experimentos anteriores, siempre basados en nanocompuestos cristalinos [1,15], los autores han reportado un incremento del efecto de *pinning* al que se le añade una importante reducción de la anisotropía característica de los HTS lo cual se

amplía el rango de las direcciones de aplicación del campo magnético a lo largo de las que se observa un incremento de la corriente crítica.

▪ Estructura periódica de defectos

Defectos de este tipo normalmente son representados por redes de *antidots* (agujeros) [16–21], de *dots* magnéticos [22–24] y no magnéticos [25]. Los recientes avances en las tecnologías de micro y nanofabricación han hecho posible la realización en los superconductores de patrones de centros de *pinning* artificiales (incluso magnético) en películas delgadas de superconductores [11,19,22,25–28] cuyo tamaño y distancia entre ellos son comparables con las longitudes características de los superconductores como la longitud de la coherencia (ξ) y la longitud de penetración (λ). En particular, la introducción de una red regular de centros de *pinning* artificiales en las películas delgadas superconductoras puede favorecer la reducción del movimiento de los fluxones dando lugar a un incremento de los valores de corriente crítica [24].

1.1.2. Conmensurabilidad y “*efecto ratchet*”

Una distribución ordenada de *pinning* puede dar lugar a comportamientos colectivos de los vórtices conocidos como *efectos de conmensurabilidad*. Esto implica que para unos valores bien definidos de campo magnético aplicado (*matching fields*) la distribución de vórtices, que originalmente es de tipo triangular (*Abrikosov*), modifica su geometría adaptándose a la red artificial de defectos. Correspondiendo a estos valores de campo para cada celda de la red de defectos hay un número entero n de vórtices y las características RH presentan mínimos de resistividad (picos de corriente de *depinning*) que permiten su cuantificación de forma directa. También es posible el cálculo del *matching field* por medio de la fórmula:

$$B_{match} = n \frac{\phi_0}{S} \quad 5.4$$

donde ϕ_0 es el cuanto de flujo magnético y S es la superficie de la celda de la red de defectos.

Introduciendo una variable de asimetría en el orden de distribución y/o de la forma de los defectos se pueden generar direcciones privilegiadas de movimiento de los vórtices. Esto da lugar al denominado *efecto ratchet* en el que la aplicación al sistema una corriente alterna AC permite obtener como respuesta una señal de tipo DC [29].

1.2 Estado del arte

Los fenómenos descritos en *párrafo 1.1* son útiles no solo para el control y la caracterización de la distribución de los vórtices en la muestra, sino que también constituyen una valiosa herramienta que permite determinar otras características relevantes del sistema (competición entre los diferentes tipos de *pinning*, efectos de fluctuaciones térmicas, etc.).

Uno de los aspectos más relevantes del estudio de la física de los vórtices es que estos constituyen un modelo para una multitud de sistema de partículas interactuantes; por lo tanto, es evidente como la introducción e ingenierización del *pinning* de vórtices basado en redes artificiales de defectos representa una de las mayores oportunidades a explotar en los ámbitos tecnológico y del estudio de problemas fundamentales. Por ejemplo, la implementación del efecto *ratchet* [29] en dispositivos superconductores y de otros conceptos basados en el control de movimiento de los vórtices ha abierto la puerta a una nueva frontera para utilizar vórtices con el fin de manipular y almacenar información. Esta nueva rama de la física se denomina *fluxtrónica*. Desde el punto de vista fundamental, el diseño y el control del fenómeno de *pinning* permite la observación y modelización de los fenómenos de conmensurabilidad, rectificación y otros tipos de interacciones que pueden representar modelos físicamente análogos a los que regulan otros sistemas físicos, químicos, biológicos, financieros, etc. [30–32]. Esto abre a la posibilidad de poder extender e integrar las interpretaciones relacionadas con tales sistemas.

1.2.1. *Pinning* en superconductores de baja temperatura (LTS)

Con el desarrollo de las primeras técnicas en el campo de la nanofabricación de los materiales superconductores de baja temperatura se ha abierto a la posibilidad diseñar y realizar espesores nanométricos y patrones de redes artificiales de defectos cuyo tamaño es comparable con las longitudes características del propio superconductor. Las primeras investigaciones empezaron con la modulación del espesor en escala sub-micrométrica de películas granulares de aluminio [33]. Las evidencias experimentales apuntaban a que los vórtices podían ser anclados por espesores reducidos del superconductor depositado, debido a que la energía de cada vórtice es proporcional a su longitud [34]. Dos décadas más tarde, mediante la obtención por técnicas litográficas de redes ordenadas de agujeros circulares sub-micrométricos en multicapas de Pb/Ge, *Baert et al.* [35] mostraron las evidencias de la creación centros de *pinning* individuales ordenados. Otro paso relevante fue dado para la introducción de redes ordenadas de defectos magnéticos [23] que a su vez producen una corrugación originada por su presencia e introducen un grado de libertad adicional al sistema (el magnetismo propio del defecto, modulable con la aplicación de un campo externo). El conjunto de estas técnicas y su desarrollo proporcionó efectos cada vez más intensos y variados, como por ejemplo en películas de Nb [36]. Más tarde, la atención de la comunidad científica se centró en el incremento de la efectividad del *pinning* para que sea funcional. En una de las investigaciones más representativas de la extensión del estudio de vórtices en redes ordenadas de defectos asimétricos a otros problemas fundamentales de la física de partículas interactuantes se mostró como las interacciones entre las partículas en una cadena de partículas (que se repelen) atrapadas por un potencial *ratchet* pueden, de manera controlada, conducir a múltiples inversiones de deriva [37]. Otro estudio, basado en matrices de *dots* de cobalto, demuestra la posibilidad de habilitar o deshabilitar estados de *pinning* colectivo controlando la dirección de las imanaciones de los *dots* a través de un campo externo [38].

1.2.2. Pinning en superconductores de alta temperatura (HTS)

El descubrimiento de los HTS en la segunda mitad de los años '80 ha marcado un antes y después en el campo de la superconductividad. El elemento más llamativo es sin duda la elevada temperatura crítica de hasta dos órdenes de magnitud más altas que las de los LTS, lo cual en principio permite un considerable ahorro de energía en el sistema de refrigeración. Sin embargo, numerosas otras características como una longitud de coherencia reducida ($\xi \approx 1$ nm) y a la elevada anisotropía proporcionada por las intensas fluctuaciones térmicas y la peculiar estructura cristalográfica en capas, hacen que esta nueva clase de materiales resulte muy atractiva para la investigación de problemas fundamentales. Es lógico entonces que todo tipo de conocimiento y avance tecnológico, fruto de décadas de investigaciones en el campo de los LTS, se haya puesto masivamente a disposición de los HTS. No obstante, la fabricación de nanoestructuras todavía representa una tarea extremadamente desafiante para los cupratos HTS debido a su inestabilidad química (principalmente relacionada con la pérdida de oxígeno) y su sensibilidad extrema a la presencia de defectos debido a su pequeña longitud de coherencia. El conjunto de estos factores marca una diferencia sustancial entre los LTS, cuyo acceso a la nanoescala es fácilmente realizable, y los HTS, cuyas complicaciones en la exploración de las propiedades en la nanoescala hacen que sea más difícil tener una imagen más clara de la física en juego [39].

Es interesante, en este contexto, enfocar la atención sobre el fenómeno de *pinning* en los HTS. Las primeras investigaciones se centraron en el estudio de compuestos de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, que representó el primer HTS cuya estequiometría no presenta tierras raras. Este material resultó ser muy atractivo debido a su débil *pinning* aleatorio intrínseco, lo cual en principio permite una observación más clara de fenómenos de *pinning* basado en redes artificiales de defectos. Ooi y colaboradores, en el año 2005, mostraron evidencias de *pinning* obtenido a partir de una red triangular de agujeros submicrométricos, realizados por un haz de iones focalizado (FIB) sobre un monocristal de BSCCO (fig. 5.2) [40]. A este trabajo siguieron otros, siempre mediante el uso de la técnica nanofabricación por FIB, que han dado lugar a resultados alentadores y clarificadores sobre la dinámica [41] y las fases de vórtices [42], siempre en sistemas basados en BSCCO.

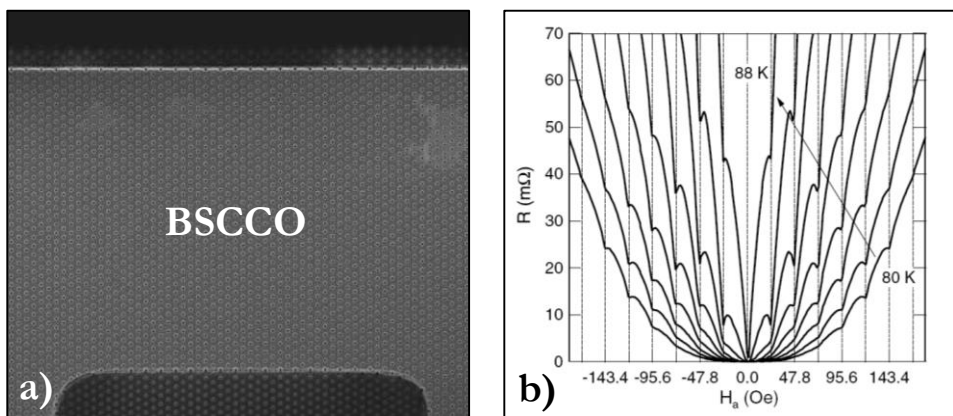


Figura 5.2 – *a)* Red triangular de defectos en BSCCO. La separación entre los agujeros es de $1\ \mu\text{m}$. *b)* Característica de resistencia frente a campo magnético y temperatura. Se observa la presencia de mínimos en correspondencia de los *match-fields*, cuyo valor teórico es marcado con líneas verticales discontinuas. Imágenes adaptadas de [40].

Las propiedades de los cupratos superconductores de elevada anisotropía y *pinning* intrínseco reducido (como es el caso del BSCCO) resultan de gran interés desde el punto de vista fundamental y a la vez constituyen una importante limitación con vista a posibles aplicaciones tecnológicas; esto se debe a que un *pinning* intrínseco limitado implica necesariamente corrientes críticas más pequeñas. El YBCO, debido a su anisotropía reducida con respecto al resto de los HTS, presenta un *pinning* aleatorio intrínseco muy elevado que da lugar a corrientes críticas más elevadas, lo cual hace que este compuesto sea el candidato ideal para las posibles aplicaciones [13,43]. Sin embargo, esta característica, muy deseada en ámbito tecnológico, representa un obstáculo para la observación de fenómenos adicionales de *pinning* introducidos por redes artificiales de defectos, complicando el posible avance hacia el logro de corrientes críticas más elevadas. No obstante, han sido múltiples los experimentos que se han realizado a lo largo de las dos últimas décadas para aclarar este punto. Tanto el empleo de métodos tradicionales (litografía por haz de electrones, irradiación por iones pesados) como el uso de técnicas innovadoras han proporcionado resultados alentadores en la interpretación y en el control de la dinámica de vórtices en YBCO. El primer experimento de *pinning* artificial inducido por una red ordenada de defectos en películas de YBCO fue reportado por *Castellanos et al.* [18]. Los defectos consistían en una red

cuadrada de agujeros (o *antidots*) de 220 nm de diámetro y 1 μm de separación, fabricados por litografía electrónica y grabado en seco (fig. 5.3a). Las medidas de corriente crítica en función del campo magnético manifiestan mínimos en correspondencia de los *match-fields*, como es esperado (fig. 5.3b). Sin embargo, cabe destacar que la intensidad del efecto es realmente muy contenida comparada con las respuestas de sistemas de defectos análogos basados en LTS o en BSCCO.

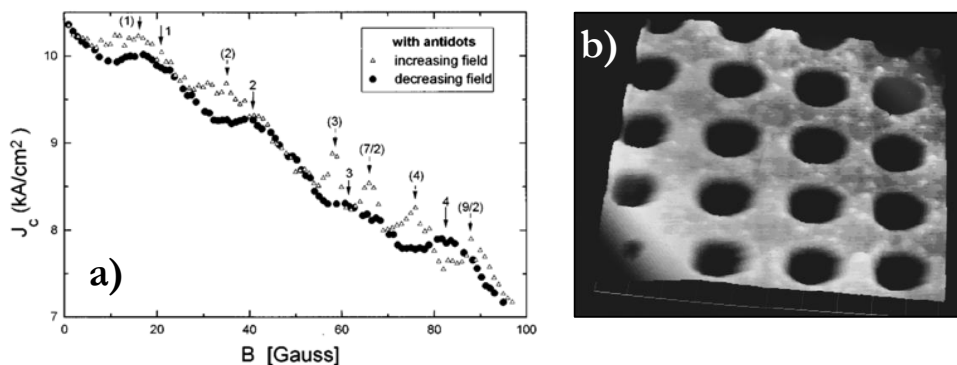


Figura 5.3 – *a)* Curva de corriente crítica frente a campo magnético. Se observa la presencia de mínimos en correspondencia de los *match-fields* (enumerados). *b)* Red cuadrada de *antidots* en YBCO. La separación entre los agujeros es de 1 μm . Imágenes adaptadas de [18].

Dentro de las técnicas más utilizadas (y más efectivas) para la generación de *pinning* en YBCO se encuentra la de irradiación por iones pesados [10,44]. La idea se basa en el bombardeo del sustrato con iones pesados (Sn o Pb) para la creación de columnas de defectos en el cuprato (cuyo diámetro típicamente es del orden de ~ 10 nm). El bombardeo da lugar a una supresión local de la superconductividad y provoca que los defectos actúen como centros de anclaje para los vórtices. Esta técnica puede dar lugar a:

- Distribución aleatoria de defectos en forma de columnas, si el material se expone directamente al bombardeo de iones, sin protección ninguna;
- Distribución ordenada de defectos, si la exposición del material al bombardeo prevé el uso de una máscara protectora que permita irradiar solo la fracción de sustrato deseada.

Recientemente, experimentos basados en la irradiación con iones de oxígeno de patrones de defectos ordenados en películas delgadas de YBCO (50nm) han evidenciado efectos de *pinning* de los más intensos jamás obtenidos en este cuprato [45,46]. La realización de las muestras involucra el uso de la litografía por haz de electrones para la definición de redes ordenadas de *dots* sobre una capa de resina convencional (PMMA) de espesor oportuno. El empleo previo de simulaciones de tipo *Monte Carlo* facilita la predicción del tipo de dañado localizado que sufren las muestras [47]. El dibujo en *fig. 5.4a* es una representación esquemática del perfil de la muestra y de su dañado tras el proceso de exposición al bombardeo por iones de oxígeno. La curva en *fig. 5.4b* de resistencia frente a campo magnético, medida a temperatura inferior y muy próxima a la T_C del superconductor, indica un efecto de conmensurabilidad muy pronunciado en correspondencia de los *matching-fields* que reflejan sistemáticamente los valores esperados (dados por la ecuación 5.4).

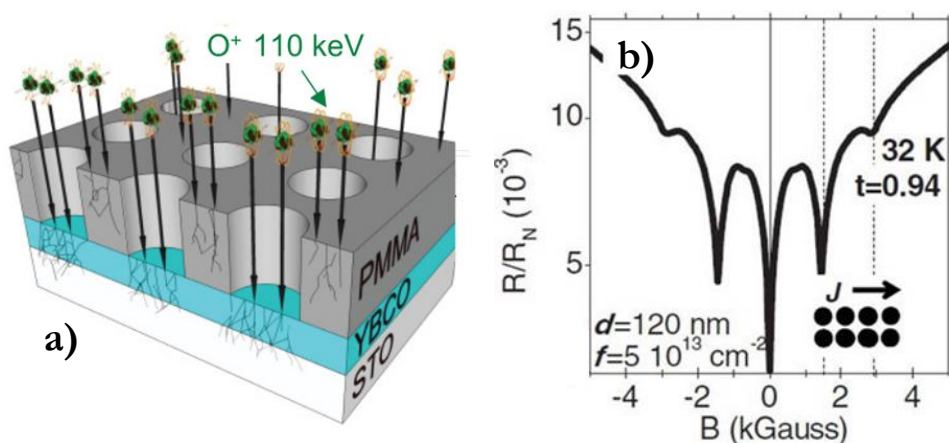


Figura 5.4 – a) Esquema de la sección de una película delgada de YBCO, cubierta por una capa litografiada de PMMA. La matriz de *antidots* en el PMMA permite exponer al bombardeo por iones de oxígeno la película de YBCO en forma de *dots*. **b).** Curva de resistencia normalizada frente a campo magnético, a temperatura y corriente constante. La medida muestra evidencias de *pinning* intenso en correspondencia de los *match-fields*. Imágenes adaptadas de [47].

También el uso de la técnica de irradiación por iones de oxígeno ha sido aprovechado para la realización de patrones de defectos asimétricos en YBCO capaces de dar lugar a hielo artificial de vórtices que puede ser congelado o descongelado utilizando la temperatura como parámetro de control. Este fenómeno es provocado por el cambio

térmico de una geometría de defectos, desde una matriz geoméricamente frustrada a una matriz periódica cuadrada [48].

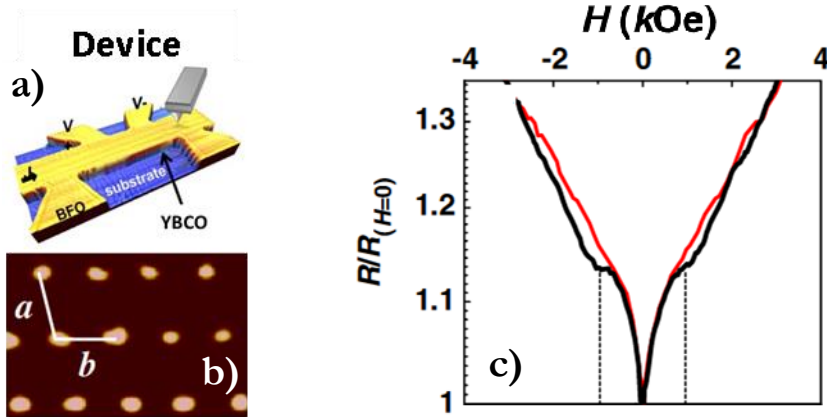


Figura 5.5 – *a)* Imagen AFM del dispositivo basado en BFO/YBCO. La densidad de corriente J fluye a través de micropuente y el voltaje es medido en los contactos $V+$ y $V-$. La punta del PFM se encarga de escribir o borrar las redes de dominios ferroeléctrico en el interior del micropuente. *b)* Imagen de PFM que muestra la geometría de dominios ferroeléctrico en forma de *dots*, previamente escritos. *c)* Medidas de resistencia normalizada frente a campo magnético aplicado, a temperatura constante. La imagen enseña la comparación directa entre una medida de magnetorresistencia en ausencia de una red de dominios ferroeléctricos (curva roja) y en presencia de una red de dominio (curva negra) como en *b)*. La curva negra, en oposición a la roja, remarca la presencia de efectos de conmensurabilidad debido a la presencia de *pinning* de vórtices. Imágenes adaptadas de [49].

Una de las técnicas más innovadoras en el ámbito de la inducción de *pinning* en YBCO prevé el diseño y la realización de sistemas híbridos de ferroeléctrico/superconductor. Basándose en heteroestructuras formados por bicapas de BiFeO_3 e YBCO ultra-delgado, *Crassous et al.* [49] en 2011 demostraron la posibilidad de utilizar la técnica de PFM (*Piezoresponse Force Microscopy*) para inducir, en la capa ferroeléctrica, una matriz de dots cuya polarización es capaz de deprimir localmente la superconductividad en el YBCO (*fig. 5.5a,b*). Esto hace que los *dots* actúen como centros de anclaje para los vórtices. La ventaja que ofrece un sistema de este tipo consiste en el hecho de poder “borrar y reescribir” la polarización de la capa ferroeléctrica, abriendo así a la posibilidad de estudiar diferentes geometrías de matrices de defectos en una única muestra. No obstante, este método sufre de importantes limitaciones intrínsecas: los efectos de *pinning* son generalmente pequeños (*fig. 5.5b*) y solo son observables por espesores reducidos de la película de superconductor.

2. *Pinning* en sistemas de YBCO/LCMO-*dots*

A pesar del importante esfuerzo invertido en las últimas tres décadas para el estudio de los HTS, a día de hoy la presencia en la literatura de investigaciones que involucran redes artificiales de defectos de óxidos complejos es muy limitada. Buena parte de los estudios existentes se basan en sistemas de bicapas epitaxiales de YBCO y manganitas ferromagnéticas de LCMO o LSMO (utilizadas por su acoplo de red favorable con el YBCO) que en determinadas circunstancias pueden dar lugar a *pinning* de vórtices [50,51]. El origen de este efecto se atribuye a inhomogeneidades magnéticas en la capa de material ferromagnético (probablemente inducidas por la tensión epitaxial con el sustrato) que hace que actúen como centros de anclaje para los vórtices del superconductor [52]. Investigaciones recientes demuestran la eficacia de la introducción de distribuciones aleatorias de nanopartículas de manganita en términos de aumento de la corriente crítica en YBCO [53,54]. En 2012, *Petrisor et al.*, utilizando las terrazas cristalinas del sustrato de STO para generar matrices ordenadas y continuas de nanopartículas de LSMO, mostraron evidencias de efectos de *pinning* usando estas últimas como *buffer layer* para el YBCO [55]. Sin embargo, a día de hoy, no existen estudios que muestren la posibilidad y los posibles efectos de la introducción de nanoestructuras de manganitas creadas *ad hoc*. Esto probablemente se debe al grado de libertad adicional introducido por dificultad tecnológica relacionada con la fabricación de *nanodots* epitaxiales de manganitas, que mantenga intactas todas sus características intrínsecas.

Con el trabajo de investigación presentado en este capítulo se pretende dar una respuesta sobre la posibilidad de fabricar y utilizar una matriz de *nanodots* de manganitas ferro (F) y antiferromagnéticas (AF) de LCMO y LSMO, con el objetivo de estudiar el origen del *pinning* inducido en el YBCO y establecer su origen.

3. Fabricación y caracterización de las muestras

El proceso de fabricación de las muestras consiste en el crecimiento de películas delgadas de LSMO y LCMO (F y AF), típicamente de ~20 nm de grosor, sobre

sustratos de STO (100) que posteriormente se someten a un proceso de litografía electrónica y ataque húmedo (véase el capítulo 3) para la definición de una red cuadrada de nanodots de 70-180 nm diámetro y una periodicidad de 275-350 nm (distancia entre los centros, *fig. 5.6*). Los *dots* cubren áreas de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ (tamaño del *write-field* estándar) por lo tanto no están sujetos a problemas relacionados con el *stitching* durante la litografía.

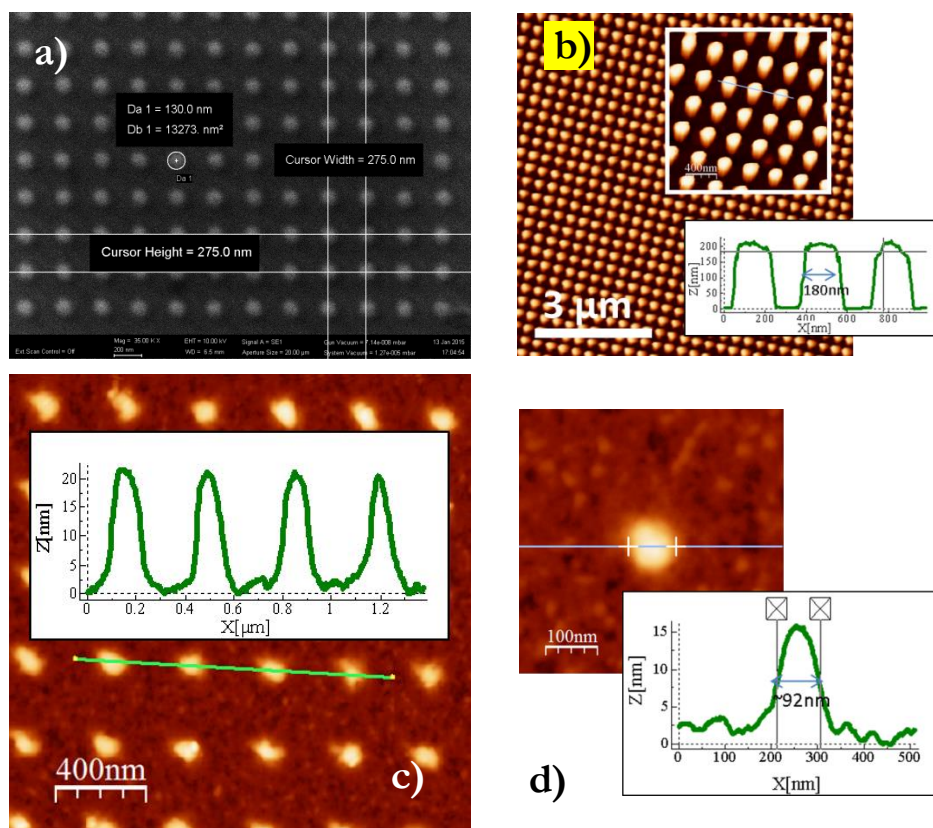


Figura 5.6 – Litografía electrónica para la definición de nanodots de manganitas. *a)* Imagen SEM de la resina *ma-N2403* después del proceso de revelado sobre una muestra de LSMO. *b)* Topografía y perfil medido por AFM de la resina revelada. *c)* Topografía y perfil (AFM) de una muestra de LSMO litografiada y atacada. Se observa la presencia de nanodots de manganita con perfil abrupto y de altura correspondiente al grosor la película crecida. *d)* Imagen AFM de un nanodot de LSMO de ~90 nm de diámetro.

Finalizada la caracterización morfológica los *dots*, se procede con el crecimiento *ex-situ* de películas delgada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ de grosor de 20 y 50 nm y contenido de oxígeno ($x=7-\delta$) variable $6.45 < x < 6.95$. El control del contenido de oxígeno en las

películas de YBCO se consigue siguiendo la línea de estabilidad del diagrama de fase presión-temperatura [56,57]. De esta manera se han podido crecer muestras con contenidos de oxígeno de $x=6.6$ ($T_C=47$ K), $x=6.45$ ($T_C=35$ K). Es importante especificar que el crecimiento de YBCO desoxigenado no afecta a la manganita subyacente [58].

El proceso de fabricación termina con una fotolitografía seguida por un ataque húmedo (para las recetas consúltese el capítulo 3) cuyo objetivo es definir patrones de tipo *cruz* diseñados para medir efecto de *pinning* en superconductores en forma de lámina delgada (fig. 5.7). Para la caracterización eléctrica, los dispositivos se contactan por microsoldadura con hilo de aluminio sobre *pads* de plata depositados sobre el YBCO mediante un segundo proceso fotolitografía.

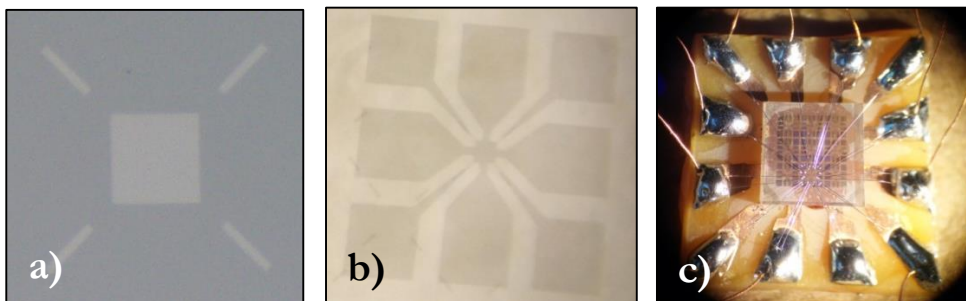


Figura 5.7 – Imágenes ópticas de los dispositivos realizados. *a)* Aspecto típico de un cuadrado de *nanodots* de manganita y de las marcas correspondientes para su identificación (rectángulos en diagonal). *b)* Patrón de YBCO depositado y litografiado por encima de los *dots* (no visibles, en el centro). *c)* Vista de la muestra que contiene nueve dispositivos. La imagen muestra un dispositivo contactado al *macro-mundo* por microsoldadura.

4. Resultados Experimentales y Discusión

En este párrafo se presentan los resultados procedentes de las medidas de magnetotransporte en realizadas en sistemas de YBCO/*nanodots* de manganitas F y AF.

4.1 Sistemas de YBCO/*nanodots* de LCMO-F

Las características de resistencia frente a temperatura presentan una T_C del YBCO muy similar a la de una monocapa de cuprato (fig. 5.8).

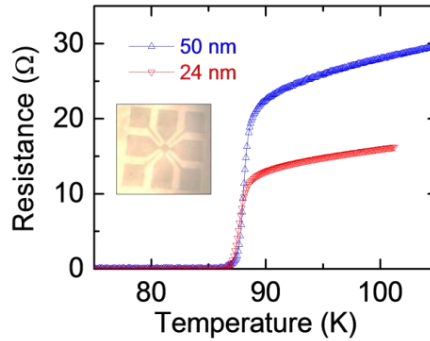


Figura 5.8 – Transiciones superconductoras de dos películas de YBCO de distinto grosor (24 nm en rojo y 50 nm en azul) crecidas sobre redes ordenadas de *dots*, como el mostrado en la imagen en el recuadro que revela la geometría utilizada para las medidas de transporte.

Una vez determinada la T_C de cada dispositivo, se han medido las curvas de magnetorresistencia, para temperaturas muy próximas a T_C , bajo la aplicación de un campo magnético perpendicular a la superficie de la muestra.

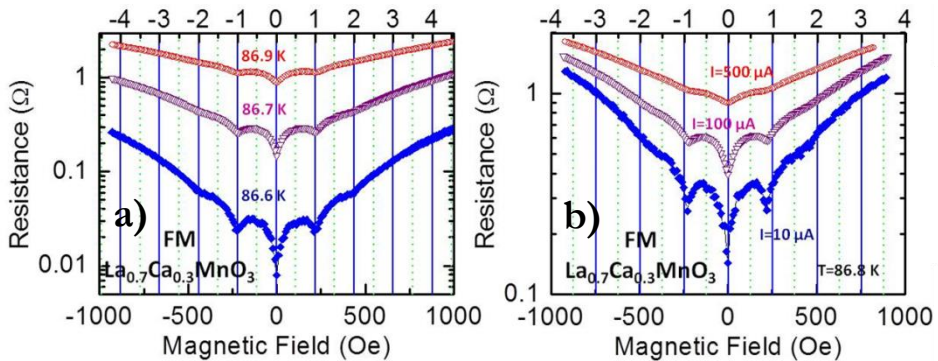


Figura 5.9– Características RH de YBCO (50 nm) sobre *dots* magnéticos de LCMO (20 nm) con campo magnético ($H=\pm 1000$ Oe) aplicado perpendicularmente al plano de la muestra. **a)** El eje superior de cada gráfica indica el orden de *matching*. **a)** Muestra de *dots* ferromagnéticos de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ medida con una corriente fija de 10 μA , en función de la temperatura: $T=86.6$ K (azul), $T=86.7$ K (morado) y $T=86.9$ K (rojo). **b)** Muestra de *dots* ferromagnéticos de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ medida a temperatura fija ($T=86.8$ K) en función de la corriente: $I=10$ μA (azul), $I=100$ μA (morado) y $I=500$ μA (rojo).

Las características RH, visibles en la *fig.* 5.9, muestran picos pronunciados en correspondencia con el *match-field* en los que la red de vórtices solapa con la geometría

de la red de *dots*. En las muestras fabricadas, la matriz cuadrada de *dots* posee un parámetro de red $a=300$ nm, por lo tanto, a partir de la *fórmula 5.4* (para $n=1$ se obtiene:

$$B_{match} = n \frac{\phi_0}{a^2} = n \cdot \frac{2.07 \cdot 10^{-15} Wb}{(300 \text{ nm})^2} = 0.023 \text{ T}$$

Es sabido que, en correspondencia con los B_{match} , la coincidencia entre la red de vórtices y centros de anclaje dan lugar a un aumento del fenómeno de *pinning*, que conlleva una reducción de resistencia eléctrica y a un incremento de la corriente crítica del superconductor [9,23,35].

Fijando las densidades de corriente e incrementando la temperatura en las estructuras de YBCO crecido sobre dots ferromagnéticos de LCMO, se observa una reducción de la profundidad de los picos de resistencia (*fig. 5.9a*). Por otra parte, fijando la temperatura y aumentando la densidad de corriente también se verifica una reducción de la profundidad de los picos de resistencia (*fig. 5.9b*). Un criterio efectivo para comparar el efecto del anclaje de vórtices se basa en la comparación de la resistencia dentro y fuera de los *matching fields*.

Como se ha introducido al principio del capítulo, la resistencia medida es una consecuencia de la aparición de un campo eléctrico \vec{E} (*fórmula 5.3*) cuando, debido a la aplicación de un campo magnético externo \vec{B} , los vórtices se mueven con una velocidad \vec{v} bajo la acción de la fuerza de *Lorentz* (*fórmula 5.2*). La resistencia es por lo tanto una medida directa de la velocidad de vórtice, que se puede cuantificar dentro y fuera de los *matching fields*. Por *fuera de los matching fields* (o *out-of matching fields*) se entiende el valor de B correspondiente al máximo de resistencia observado justo por debajo del *matching field*.

En *fig. 5.10* se representa la velocidad de los vórtices, dentro (□, □, □) y fuera (■, ■, ■) de los *matching fields* en función de la temperatura para valores fijos de corriente (es decir, valores fijos de fuerza de *Lorentz*).

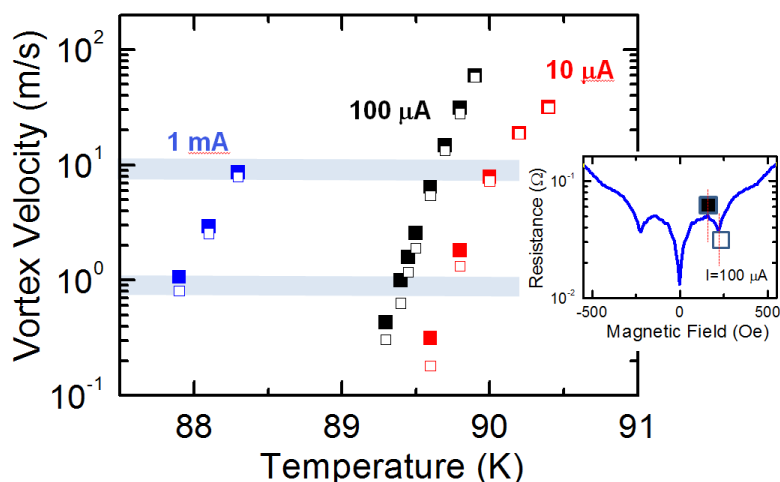


Figura 5.10 – Gráfica de la velocidad de los vórtices en función de la temperatura. La velocidad representada está calculada dentro y fuera de los *match field*, como se indica en la gráfica pequeña de la derecha (\square , \blacksquare). Los diferentes colores corresponden a diferentes niveles de corriente inyectada: rojo (10 μ A), negro (100 μ A), azul (1 mA). Se puede observar que la reducción de la velocidad, en la fase de conmensurabilidad del sistema, es similar para las velocidades de vórtice similares siempre y cuando el sistema permanezca lejos en el régimen no lineal.

Para cada corriente y temperatura, la diferencia entre las velocidades (\square - \blacksquare , \square - \blacksquare , \square - \blacksquare) representa una medida directa del aumento de la interacción entre la red de vórtices y el *pinning* en condición de superposición de las mismas (*matching*). En otras palabras, la comparación entre los símbolos \square/\blacksquare mide la magnitud de la ralentización de la red de vórtices, debido al aumento de la interacción entre los propios vórtices y la matriz de centros de anclaje, en condiciones de coincidencia de ambas. Siempre a partir de la *fig. 5.10* se nota claramente que cuanto más bajas son la temperatura y la corriente, más pronunciados son los efectos de *matching* detectados. Esto indica que los efectos de *pinning* periódico son maximizados cuando el sistema se encuentra en la fase de líquido de vórtices. También se puede observar que: 1) los efectos de anclaje son más fuertes para velocidades de los vórtices más bajas; 2) para un rango dado de la velocidad de vórtices, la disminución de la velocidad en correspondencia del *matching* es similar, independientemente de la temperatura y de la corriente (fuerza de *Lorentz*) aplicada. Por lo tanto, está claro que el *pinning* periódico puede entenderse como un *rozamiento* de la red de vórtices con la matriz de *dots* subyacente, que alcanza su máxima magnitud en configuración de *matching*.

4.2 Sistemas de YBCO/nanodots de LCMO-AF

Con el objetivo de investigar la función que desempeña el estado magnético fundamental de la manganita en el fenómeno de *pinning*, se han preparado muestras con matrices ordenadas de *dots* de LCMO (AF), en las que se ha mantenido la misma geometría de la red y espesor de YBCO (20 nm). La manganita de $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$, en lugar de ser ferromagnética y medio metálica, es conocida por ser un compuesto antiferromagnético por debajo de 250 K. En esta última serie de muestras se ha medido una temperatura crítica del YBCO de $T_c=85$ K. Aunque se hayan encontrado signos evidentes de la presencia de *pinning* periódico en estas muestras de *nanodots* AF, como es posible ver comparando la *fig. 5.11* con las *fig. 5.9a,b*, este efecto ha sido en todos los casos mucho más débil con respecto a la serie de muestras basadas en *nanodots* ferromagnéticos.

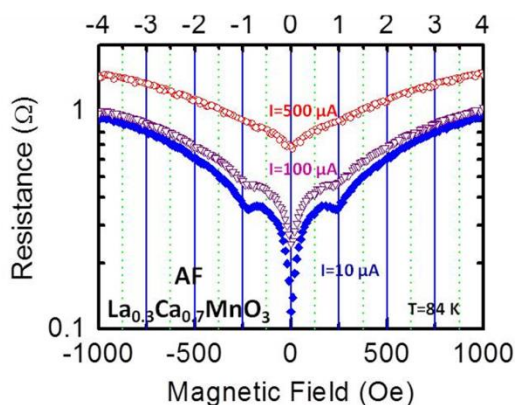


Figura 5.11 – Características RH medidas a temperatura fija ($T=84$ K) en función de la corriente ($I=10$ μA (azul), $I=100$ μA (morado) y $I=500$ μA (rojo)) de YBCO (20 nm) depositado sobre *dots* antiferromagnéticos de LCMO (20 nm). La medida se ha realizado bajo la aplicación de un campo magnético ($H=\pm 1000$ Oe) perpendicular al plano de la muestra.

De la comparación entre las figuras se puede observar como los mínimos de resistencia presentes en *fig. 5.11* resultan ser menos profundos que los visibles en *fig. 5.9b*, donde además el segundo *match field* es difícil de distinguir. No obstante, a partir de la observación de los efectos de *matching* en algunas de las muestras basadas en *nanodots* AF, resulta evidente que la corrugación en la capa de YBCO juega un papel en

el efecto de *pinning* que probablemente está relacionado con la reducción de la longitud de los vórtices en el cuprato crecido sobre de los *dots*.

Las imágenes de topografía AFM (fig. 5.12) de la superficie después del proceso de crecimiento de YBCO muestran una modulación en la altura debida a la presencia de los *dots* debajo del cuprato pero que es de amplitud reducida (6-10 nm en vez de 24 nm, que corresponde al a grosor de los dots fabricados).

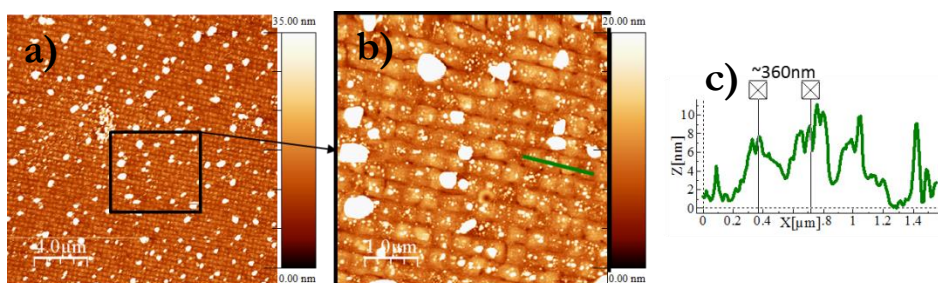


Figura 5.12 – Imágenes microscopia AFM que muestran detalles topográficos de la superficie de una muestra de YBCO crecido sobre nanodots de LCMO (24 nm). **a)** Imagen de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. **b)** Imagen de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de una zona de (a). Se aprecia la estructura de la red periódica de *dots* de LCMO y la presencia de precipitados, distribuidos aleatoriamente, procedentes del crecimiento de la capa de YBCO. **c)** Perfil AFM correspondiente a la línea verde visible en (b). El perfil revela una modulación de la altura de 6-10 nm y una periodicidad del orden de 300 nm (propia de la red de *dots*).

La causa de este efecto es probablemente debida al crecimiento lateral del YBCO en la superficie de los *dots*. El resultado de este escenario es una distribución de longitudes de vórtices que prevé vórtices de longitudes reducidas en correspondencia de los *dots* y vórtices de longitudes mayores fuera de los *dots*. Debido a que la energía de los vórtices escala con la longitud de los mismos, esto podría tener consecuencias sobre el *pinning*, como previamente propuesto por *Daldini* y colaboradores [33]. Sin embargo, en vista del intenso efecto de *pinning* encontrado sistemáticamente en las muestras basadas en *dots* ferromagnéticos, es posible afirmar que el magnetismo de los *dots* juega un rol en la supresión periódica de la disipación.

4.3 Caracterización magnética de *nanodots*

Para entender el estado magnético de los *dots* de manganita ferromagnética se han realizado experimentos de microscopia MFM sobre un patrón de *nanodots* (fig. 5.13a), antes del crecimiento del cuprato superconductor. La fig. 5.13b,d muestra las imágenes de MFM tomadas a 125 K bajo la aplicación de un campo magnético de 5000 Oe aplicado respectivamente en dirección perpendicular al plano de la muestra (eje Z, fig. 5.13b) y en el plano de la muestra (ejes X-Y, fig. 5.13d). El elevado contraste magnético observado en las imágenes evidencia una amplia saturación de los *dots* en ambas direcciones de aplicación del campo.

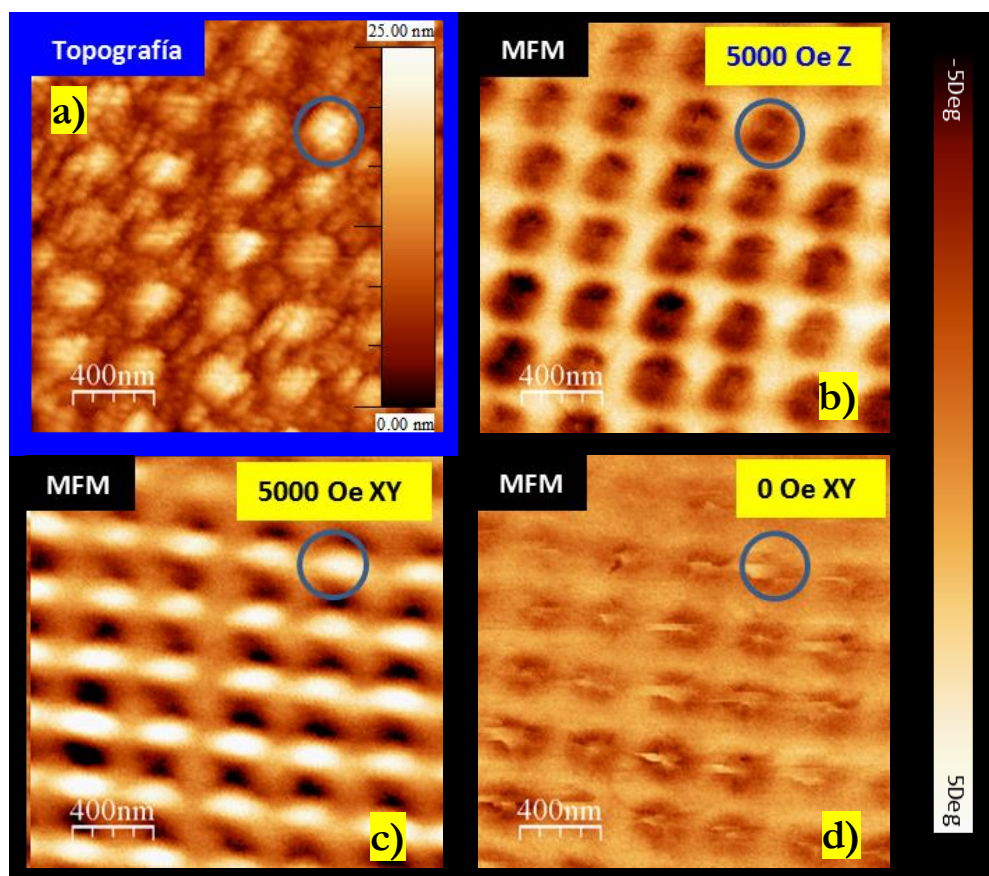


Figura 5.13 – Imágenes AFM (a) y MFM de un área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de una red de *dots* de LCMO a 125 K. MFM medida aplicando un campo magnético de 5000 Oe perpendicular (b) y en el plano (c) de la muestra. d) MFM medida en configuración de remanencia, después de la aplicación de un campo perpendicular de 5000 Oe. El círculo azul marca una posición fija de un mismo *dot* para facilitar el seguimiento de los cambios en MFM en función del campo.

Reduciendo el campo magnético a un rango entre 0 y 500 Oe, que coincide con el rango de campo utilizado en las medidas de magnetotransporte, se observa una importante pérdida de contraste magnético. Esto indica un estado magnético de baja remanencia que es consistente con la nucleación de dominios magnéticos pequeños (fig. 5.13c). Esto prueba que los campos magnéticos de dispersión (o *stray-fields*) de los *dots*, detectados directamente por el MFM, deben ser pequeños. Por lo tanto, el acoplamiento dipolar entre el cuanto de flujo (vórtice) y el *stray-field* del nanodot puede ser descartado como posible origen de los efectos de *pinning* observados. Además, tanto las curvas de magnetotransporte como la fuerza de los efectos de *matching* han resultado ser completamente independientes de la historia magnética.

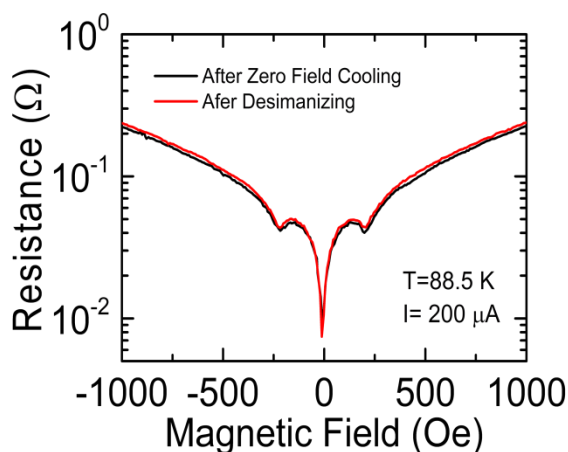


Figura 5.14 – Curva de magnetorresistencia de una muestra de YBCO depositado sobre una red ordenada de *dots* medida a $T=88.5$ K, inyectando una $I=200$ μ A después de enfriar desde 300 K sin campo (curva negra) y después de desimanar la muestra previamente enfriada con un campo de 5000 Oe fuera del plano (curva roja).

Come se puede notar en la fig. 5.14, no se ha observado ningún cambio en la profundidad de los picos entre las curvas RH medidas enfriando la muestra sin campo y desimanando el sistema después de enfriar con un campo de 5000 Oe fuera del plano. El proceso de desimanación se ha llevado a cabo disminuyendo la amplitud del campo y alternando su polaridad, desde 600 hasta 0 Oe con pasos de 10 Oe. Incluso en las medidas RH realizadas después de saturar con un campo de 5000 Oe tanto dentro como fuera del plano, no ha sido posible apreciar ningún tipo de cambio en las curvas. Este resultado indica nuevamente que dentro del rango de observación de los mínimos de resistencia los

dots se encuentran en un estado de dominios y, como consecuencia, el aumento de *pinning* tiene un origen que no puede ser atribuible al acoplo dipolar entre los vórtices y los campos de dispersión de los *dots*.

En base a los resultados obtenidos, se propone que el origen del fenómeno de *pinning* observado es atribuible a la supresión de largo alcance del parámetro de orden superconductor en la interfase entre ferromagnético y superconductor, ya reportado en este tipo de interfases [57,59]. El enlace Mn-O-Cu en la interfase cuprato/manganita, que procede de la hibridación entre los orbitales $3d\ 3z^2 - r^2$ reconstruidos, constituye un camino antiferromagnético (AF) de supercanje. La interacción AF se transmite a los orbitales $3d\ 3x^2 - y^2$ del cobre a través de las interacciones de acoplo de *Hund* [60]. El resultado del supercanje AF efectivo del Mn-O-Cu, como ha sido demostrado por la técnica de dicroísmo circular magnético de rayos-X (XMCD), es que en el cuprato de la interfase se induce una forma de magnetismo controlada por los momentos interfaciales del Mn. En otras palabras, el estado magnético del Cu es de tipo ferromagnético cuya remanencia y campos coercitivos son impuestos por los momentos magnéticos interfaciales del Mn. La polarización de espín inducida en la banda de conducción del cuprato [61–63], que ocurre sobre escalas (10 nm) órdenes de magnitud mayores que la longitud de coherencia superconductora a lo largo del eje *c* (0.1 – 0.3 nm), está en la base del efecto de supresión de largo alcance de la superconductividad en estas interfases [57,63,64]. De hecho, en línea con las predicciones teóricas [57,59,64], el efecto de proximidad de largo alcance con una longitud de escala de 10 nm observado en muestras de tricapas y superredes basadas en interfases de F/S indica que la superconductividad se deprime en un rango de 5 nm a cada lado de la interfase. Es precisamente en esta escala de longitudes (alrededor de los *dots* ferromagnéticos) sobre la que, debido a la reducción del coste de la energía de condensación, se favorece el *pinning*.

4.4 Sistemas de YBCO (desoxigenado)/nanodots de LCMO

Para obtener más información sobre el mecanismo *pinning* se ha preparado un último conjunto de muestras con el mismo patrón de nanodots e YBCO desoxigenado. El efecto del YBCO deficitario en oxígeno es un incremento de la anisotropía de los vórtices

superconductores. Esto provoca una reducción de la intensidad del *pinning* intrínseco y, más importante aún, proporciona una medida de la homogeneidad del mecanismo de *pinning* a lo largo de la línea del vórtice. Al aumentar la anisotropía, la pérdida de correlación a lo largo de la línea del vórtice provoca un cambio dimensional del vórtice: de 3D para muestras plenamente oxigenadas a cuasi 2D para $x=6,55$ (cuando la longitud de correlación del vórtice es más pequeña que el grosor de la muestra) a 2D puro para $x=6,35$, cerca de la transición superconductor-aislante [56]. En la *fig. 5.15* se muestran las curvas de magnetorresistencia para muestras de YBCO/nanodots con diferente contenido de oxígeno. Para reducciones modestas del contenido de oxígeno ($x=6,6$) se observa un pequeño incremento de la fuerza de *pinning* (véase *fig. 5.15a*). Por el contrario, una mayor reducción en la concentración de oxígeno en el cuprato, se ha encontrado que la profundidad de los picos de resistencia desaparece casi completamente para muestras en el estado de vórtices cuasi 2D, con una $T_c=37$ K, cuyo contenido de oxígeno es de $x=6,45$ (*fig. 5.15b*). Para asegurar la desaparición real del *pinning* conmensurado, se han explorado amplias regiones del diagrama de fase de vórtices cambiando oportunamente la densidad de corriente y la temperatura.

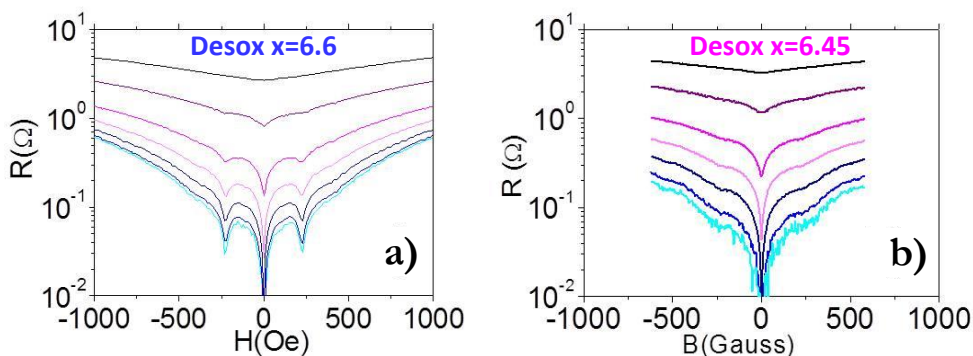


Figura 5.15 – Magnetorresistencia de dos películas de YBCO desoxigenadas, depositadas sobre una matriz de nanodots de LSMO. Las corrientes aplicadas son: 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 μA (a partir de abajo). *a)* $x=6,6$, $T=47$ K. *b)* $x=6,45$, $T=35$ K.

Con el objeto de comparar cuantitativamente la intensidad de los efectos de *matching* en diferentes muestras, es posible representar la velocidad de los vórtices en función de la densidad de corriente (fuerza de *Lorentz*). El resultado es visible en la *fig. 5.16*, donde los símbolos abiertos y solidos representan respectivamente las medidas

correspondientes al campo de *matching* y fuera del mismo. Como se ha explicado anteriormente, es importante recordar que las comparaciones entre las muestras pueden hacerse por combinaciones de temperatura /corriente que dan lugar a velocidades de los vórtices dentro del mismo rango. Para cada muestra, a una fuerza de *Lorentz* constante, la fuerza asociada a los efectos de *matching* puede ser cuantificada a lo largo del eje vertical (velocidad) en términos de disminución de la velocidad de los vórtices correspondientes al *matching* (símbolos abiertos) con respecto a la medida fuera del *matching field* (símbolos sólidos).

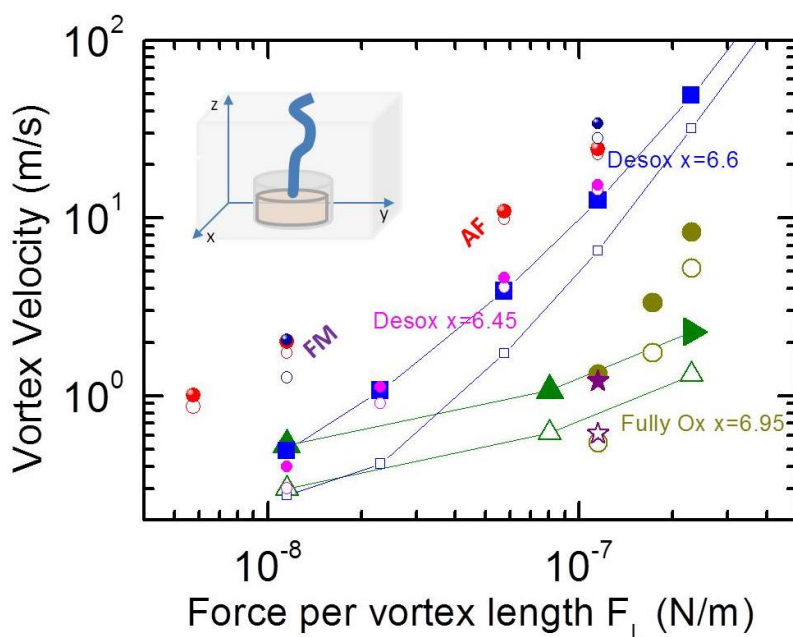


Figura 5.16 – Velocidad de los vórtices frente a fuerza de *Lorentz* por unidad de longitud para diferentes muestras correspondientes al campo de *matching* (símbolos abiertos) y fuera del *matching* (símbolos sólidos): dots de LCMO-AF (círculos rojos); dots de LSMO-FM (círculos azul oscuro); dots de LSMO-FM (triángulos verdes hacia arriba); dots de LCMO-FM para su comparación con los de LSMO-FM (estrellas); dots de LSMO-FM con YBCO desoxygenado $x=6.6$ (círculos azules); dots de LSMO-FM YBCO desoxygenado $x=6.45$ (círculos magenta). Recuadro: esquema que representa el *pinning* inducido por efecto de supresión (por proximidad magnética) de la superconductividad.

Utilizando el criterio de variación de las velocidades, resulta claro que en el caso de los dots de LCMO antiferromagnéticos (símbolos rojos) los efectos del *matching* son menos intensos con respecto a los dots ferromagnéticos (símbolos sólidos azules), lo cual

indica que el ferromagnetismo juega un rol en el mecanismo de *pinning*. También se puede observar un incremento de la fuerza de *pinning* para la muestra con YBCO ligeramente desoxigenada ($x=6.6$, símbolos: ■, □) con respecto a la muestra completamente oxigenada ($x=6.95$, símbolos: ●, ○). Este efecto, probablemente, es el resultado de la presencia de una menor intensidad del *pinning* intrínseco en la muestra de mayor anisotropía ($x=6.6$), en comparación con la otra ($x=6.95$). En las muestras más desoxigenadas ($x=6.45$) la intensidad del *pinning* decae drásticamente. Esto se interpreta como una consecuencia de las pérdidas de las correlaciones entre las líneas de los vórtices correspondientes a la transición dimensional que ha tenido lugar en las muestras con déficit de oxígeno. Es decir, en el estado de vórtice cuasi 2D en donde la longitud de correlación se hace más pequeña que el espesor de la muestra, se asiste a una pérdida de la tensión de la línea de vórtice. La fuerte disminución de la intensidad del *pinning* observado en el estado de vórtices cuasi 2D indica que presenta inhomogeneidades a lo largo de la línea de vórtice. Esto hace que la parte alta del vórtice sea libre de disipar energía, incluso cuando la parte baja del mismo se encuentra anclada.

Este resultado respalda la interpretación que sostiene que el mecanismo de *pinning* está impulsado por la supresión (por proximidad magnética) de la superconductividad debido al *dot* ferromagnético (recuadro en fig. 5.16).

5. Conclusiones

En este capítulo se ha mostrado el fenómeno de *pinning* conmensurado en YBCO debido a la presencia de una matriz ordenada de *dots* de manganita. Comparando los efectos observados en las redes ordenadas de *dots* ferromagnéticos y antiferromagnéticos, se ha mostrado que el origen del fenómeno de *pinning* es de tipo magnético. La presencia de una corrugación geométrica, causada por la modulación del grosor del superconductor debida al crecimiento sobre las nanoestructuras de manganita, también da lugar a un efecto de *pinning* aunque este último ha resultado ser menos intenso con respecto al primero, inducido por el magnetismo. La presencia en los *dots* de una pequeña imanación remanente, mostrada por las medidas de MFM, excluye la hipótesis de que la contribución dominante al *pinning* sea debida a un acoplamiento dipolar entre los campos de corriente de los vórtices y los campos de dispersión de los

dots. Se concluye, por lo tanto, que el mecanismo de *pinning* es originado por la supresión del parámetro de orden superconductor por efecto de proximidad en la interfase con la manganita, que, como es conocido, se debe a la aparición de una polarización de espín causada por la interacción de supercanje entre el Mn-O-Cu.

6. Referencias

- [1] J. L. MacManus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, a Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M. E. Hawley, M. P. Maley, and D. E. Peterson, *Nat. Mater.* **3**, 439 (2004).
- [2] Y. Yamada, K. Takahashi, H. Kobayashi, M. Konishi, T. Watanabe, a. Ibi, T. Muroga, S. Miyata, T. Kato, T. Hirayama, and Y. Shiohara, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 1 (2005).
- [3] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* (McGraw-Hill, 1975).
- [4] a Abrikosov, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 199 (1957).
- [5] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 214 (1989).
- [6] R. B. G. Kramer, a. V. Silhanek, W. Gillijns, and V. V. Moshchalkov, *Phys. Rev. X* **1**, 1 (2011).
- [7] U. Essmann and H. Träuble, *Phys. Lett. A* **24**, 526 (1967).
- [8] Y. Fasano and M. Menghini, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 023001 (2008).
- [9] K. Harada, O. Kamimura, H. Kasai, T. Matsuda, a. Tonomura, and V. V. Moshchalkov, *Science* (80-.). **274**, 1167 (1996).
- [10] L. Civale, a. Marwick, T. Worthington, M. Kirk, J. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J. Clem, and F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 648 (1991).
- [11] J. Hua, Z. L. Xiao, D. Rosenmann, I. Beloborodov, U. Welp, W. K. Kwok, and G. W. Crabtree, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 3 (2007).
- [12] M. Trezza, S. L. Prischepa, C. Cirillo, R. Fittipaldi, M. Sarno, D. Sannino, P. Ciambelli, M. B. S. Hesselberth, S. K. Lazarouk, a. V. Dolbik, V. E. Borisenko, and C. Attanasio, *J. Appl. Phys.* **104**, (2008).

- [13] S. R. Foltyn, L. Civale, J. L. Macmanus-Driscoll, Q. X. Jia, B. Maiorov, H. Wang, and M. Maley, *Nat. Mater.* **6**, 631 (2007).
- [14] a. Llordés, a. Palau, J. Gázquez, M. Coll, R. Vlad, a. Pomar, J. Arbiol, R. Guzmán, S. Ye, V. Rouco, F. Sandiumenge, S. Ricart, T. Puig, M. Varela, D. Chateigner, J. Vanacken, J. Gutiérrez, V. Moshchalkov, G. Deutscher, C. Magen, and X. Obradors, *Nat. Mater.* **11**, 329 (2012).
- [15] J. Gutiérrez, a Llordés, J. Gázquez, M. Gibert, N. Romà, S. Ricart, a Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, T. Puig, and X. Obradors, *Nat. Mater.* **6**, 367 (2007).
- [16] a. T. Fiory, a. F. Hebard, and S. Somekh, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 73 (1978).
- [17] A. N. Lykov, *Solid State Commun.* **86**, 531 (1993).
- [18] a. Castellanos, R. Wordenweber, G. Ockenfuss, a. v.d. Hart, and K. Keck, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 962 (1997).
- [19] V. Moshchalkov, M. Baert, V. Metlushko, E. Rosseel, M. Van Bael, K. Temst, Y. Bruynseraede, and R. Jonckheere, *Phys. Rev. B* **57**, 3615 (1998).
- [20] U. Welp, Z. L. Xiao, J. S. Jiang, V. K. Vlasko-Vlasov, S. D. Bader, G. W. Crabtree, J. Liang, H. Chik, and J. M. Xu, *Phys. B Condens. Matter* **329-333**, 1338 (2003).
- [21] J. Eisenmenger, M. Oettinger, C. Pfahler, a. Plettl, P. Walther, and P. Ziemann, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **75**, 1 (2007).
- [22] M. J. Van Bael, K. Temst, V. V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede, **59**, 6 (1999).
- [23] J. Martín, M. Vélez, J. Nogués, and I. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1929 (1997).
- [24] M. Vélez, J. I. Martín, J. E. Villegas, a. Hoffmann, E. M. González, J. L. Vicent, and I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 2547 (2008).
- [25] a. Hoffmann, P. Prieto, and I. Schuller, *Phys. Rev. B* **61**, 6958 (2000).
- [26] U. Welp, Z. L. Xiao, V. Novosad, and V. K. Vlasko-Vlasov, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **71**, 1 (2005).
- [27] J. Van De Vondel, C. C. De Souza Silva, B. Y. Zhu, M. Morelle, and V. V. Moshchalkov, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 2 (2005).

- [28] G. R. Berdiyrov, M. V. Milošević, and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **74**, 1 (2006).
- [29] J. E. Villegas, S. Savel'ev, F. Nori, E. M. Gonzalez, J. V Anguita, R. García, and J. L. Vicent, *Science* **302**, 1188 (2003).
- [30] Y. Okada and N. Hirokawa, *Science* **283**, 1152 (1999).
- [31] S. Maslov and Y.-C. Zhang, **1**, 11 (1998).
- [32] U. Schliewen, *Nature* **370**, 446 (1994).
- [33] O. Daldini, P. Martinoli, J. L. Olsen, and G. Berner, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 218 (1974).
- [34] P. G. De Gennes, in (Benjamin, 1966), pp. 657–60.
- [35] M. Baert, V. Metlushko, R. Jonckheere, V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3269 (1995).
- [36] J. Martín, M. Vélez, a. Hoffmann, I. Schuller, and J. Vicent, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1022 (1999).
- [37] C. C. de Souza Silva, J. Van de Vondel, M. Morelle, and V. V Moshchalkov, *Nature* **440**, 651 (2006).
- [38] J. E. Villegas, K. D. Smith, L. Huang, Y. Zhu, R. Morales, and I. K. Schuller, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **77**, 1 (2008).
- [39] R. Arpaia, *YBCO Nanowires for Ultrasensitive Magneic Flux Detectors and Optical Applications*, 2014.
- [40] S. Ooi, T. Mochiku, S. Yu, E. S. Sadki, and K. Hirata, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **426-431**, 113 (2005).
- [41] S. Avci, Z. L. Xiao, J. Hua, a. Imre, R. Divan, J. Pearson, U. Welp, W. K. Kwok, and G. W. Crabtree, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 1 (2010).
- [42] S. Goldberg, Y. Segev, Y. Myasoedov, I. Gutman, N. Avraham, M. Rappaport, E. Zeldov, T. Tamegai, C. W. Hicks, and K. a. Moler, 11 (2009).
- [43] G. Blatter and M. Feigel'man, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 1125 (1994).

- [44] W. K. Kwok, R. J. Olsson, G. Karapetrov, U. Welp, V. Vlasko-Vlasov, K. Kadowaki, and G. W. Crabtree, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **382**, 137 (2002).
- [45] J. Trastoy, V. Rouco, C. Ulysse, R. Bernard, A. Palau, T. Puig, G. Faini, J. Lesueur, J. Briatico, and J. E. Villegas, *New J. Phys.* **15**, (2013).
- [46] J. Trastoy, V. Rouco, C. Ulysse, R. Bernard, G. Faini, J. Lesueur, J. Briatico, and J. E. Villegas, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **506**, 195 (2014).
- [47] I. Swiecicki, C. Ulysse, T. Wolf, R. Bernard, N. Bergeal, J. Briatico, G. Faini, J. Lesueur, and J. E. Villegas, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **85**, 1 (2012).
- [48] J. Trastoy, M. Malnou, C. Ulysse, R. Bernard, N. Bergeal, G. Faini, J. Lesueur, J. Briatico, and J. E. Villegas, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 710 (2014).
- [49] A. Crassous, R. Bernard, S. Fusil, K. Bouzehouane, D. Le Bourdais, S. Enouz-Vedrenne, J. Briatico, M. Bibes, A. Barthélémy, and J. Villegas, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 1 (2011).
- [50] C. Z. Chen, Z. Y. Liu, Y. M. Lu, L. Zeng, C. B. Cai, R. Zeng, and S. X. Dou, *J. Appl. Phys.* **109**, 0 (2011).
- [51] A. K. Jha, N. Khare, and R. Pinto, *J. Appl. Phys.* **110**, 113920 (2011).
- [52] S. X. Dou, R. Zheng, Y. M. Lu, L. Peng, and B. Gao, *J. Appl. Phys.* **106**, 093902 (2009).
- [53] A. K. Jha, N. Khare, and R. Pinto, *J. Supercond. Nov. Magn.* **27**, 1021 (2014).
- [54] T. a. Campbell, T. J. Haugan, I. Maartense, J. Murphy, L. Brunke, and P. N. Barnes, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **423**, 1 (2005).
- [55] T. Petrisor, M. S. Gabor, C. Tiusan, V. Galluzzi, G. Celentano, S. Popa, and a. Boulle, *J. Appl. Phys.* **112**, 053919 (2012).
- [56] Z. Sefrioui, D. Arias, M. Varela, J. Villegas, M. López de la Torre, C. León, G. Loos, and J. Santamaría, *Phys. Rev. B* **60**, 15423 (1999).
- [57] Z. Sefrioui, D. Arias, V. Peña, J. Villegas, M. Varela, P. Prieto, C. León, J. Martinez, and J. Santamaria, *Phys. Rev. B* **67**, 214511 (2003).
- [58] V. Peña, Z. Sefrioui, D. Arias, C. Leon, J. Santamaria, J. Martinez, S. te Velthuis, and a. Hoffmann, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057002 (2005).

- [59] V. Peña, Z. Sefrioui, D. Arias, C. Leon, J. Santamaria, M. Varela, S. J. Pennycook, and J. L. Martinez, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **69**, 1 (2004).
- [60] S. Okamoto, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **82**, 1 (2010).
- [61] C. Visani, N. M. Nemes, M. Rocci, Z. Sefrioui, C. Leon, S. G. E. te Velthuis, a. Hoffmann, M. R. Fitzsimmons, F. Simon, T. Feher, M. Garcia-Hernandez, and J. Santamaria, *Phys. Rev. B* **81**, 094512 (2010).
- [62] Y. Liu, C. Visani, N. M. Nemes, M. R. Fitzsimmons, L. Y. Zhu, J. Tornos, M. Garcia-Hernandez, M. Zhernenkov, a. Hoffmann, C. Leon, J. Santamaria, and S. G. E. Te Velthuis, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 1 (2012).
- [63] N. M. Nemes, M. García-Hernández, S. G. E. Te Velthuis, A. Hoffmann, C. Visani, J. Garcia-Barriocanal, V. Peña, D. Arias, Z. Sefrioui, C. Leon, and J. Santamaría, *Phys. Rev. B* **78**, 3 (2008).
- [64] J. Salafranca and S. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 1 (2010).
- [1] J. L. MacManus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, a Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M. E. Hawley, M. P. Maley, and D. E. Peterson, *Nat. Mater.* **3**, 439 (2004).
- [2] Y. Yamada, K. Takahashi, H. Kobayashi, M. Konishi, T. Watanabe, a. Ibi, T. Muroga, S. Miyata, T. Kato, T. Hirayama, and Y. Shiohara, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 1 (2005).
- [3] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* (McGraw-Hill, 1975).
- [4] a Abrikosov, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 199 (1957).
- [5] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 214 (1989).
- [6] R. B. G. Kramer, a. V. Silhanek, W. Gillijns, and V. V. Moshchalkov, *Phys. Rev. X* **1**, 1 (2011).
- [7] U. Essmann and H. Träuble, *Phys. Lett. A* **24**, 526 (1967).
- [8] Y. Fasano and M. Menghini, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 023001 (2008).

- [9] K. Harada, O. Kamimura, H. Kasai, T. Matsuda, a. Tonomura, and V. V. Moshchalkov, *Science* (80-.). **274**, 1167 (1996).
- [10] L. Civale, a. Marwick, T. Worthington, M. Kirk, J. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J. Clem, and F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 648 (1991).
- [11] J. Hua, Z. L. Xiao, D. Rosenmann, I. Beloborodov, U. Welp, W. K. Kwok, and G. W. Crabtree, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 3 (2007).
- [12] M. Trezza, S. L. Prischepa, C. Cirillo, R. Fittipaldi, M. Sarno, D. Sannino, P. Ciambelli, M. B. S. Hesselberth, S. K. Lazarouk, a. V. Dolbik, V. E. Borisenko, and C. Attanasio, *J. Appl. Phys.* **104**, (2008).
- [13] S. R. Foltyn, L. Civale, J. L. Macmanus-Driscoll, Q. X. Jia, B. Maiorov, H. Wang, and M. Maley, *Nat. Mater.* **6**, 631 (2007).
- [14] a. Llordés, a. Palau, J. Gázquez, M. Coll, R. Vlad, a. Pomar, J. Arbiol, R. Guzmán, S. Ye, V. Rouco, F. Sandiumenge, S. Ricart, T. Puig, M. Varela, D. Chateigner, J. Vanacken, J. Gutiérrez, V. Moshchalkov, G. Deutscher, C. Magen, and X. Obradors, *Nat. Mater.* **11**, 329 (2012).
- [15] J. Gutiérrez, a Llordés, J. Gázquez, M. Gibert, N. Romà, S. Ricart, a Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, T. Puig, and X. Obradors, *Nat. Mater.* **6**, 367 (2007).
- [16] a. T. Fiory, a. F. Hebard, and S. Somekh, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 73 (1978).
- [17] A. N. Lykov, *Solid State Commun.* **86**, 531 (1993).
- [18] a. Castellanos, R. Wordenweber, G. Ockenfuss, a. v.d. Hart, and K. Keck, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 962 (1997).
- [19] V. Moshchalkov, M. Baert, V. Metlushko, E. Rosseel, M. Van Bael, K. Temst, Y. Bruynseraede, and R. Jonckheere, *Phys. Rev. B* **57**, 3615 (1998).
- [20] U. Welp, Z. L. Xiao, J. S. Jiang, V. K. Vlasko-Vlasov, S. D. Bader, G. W. Crabtree, J. Liang, H. Chik, and J. M. Xu, *Phys. B Condens. Matter* **329-333**, 1338 (2003).

- [21] J. Eisenmenger, M. Oettinger, C. Pfahler, a. Plettl, P. Walther, and P. Ziemann, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **75**, 1 (2007).
- [22] M. J. Van Bael, K. Temst, V. V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede, **59**, 6 (1999).
- [23] J. Martín, M. Vélez, J. Nogués, and I. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1929 (1997).
- [24] M. Vélez, J. I. Martín, J. E. Villegas, a. Hoffmann, E. M. González, J. L. Vicent, and I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 2547 (2008).
- [25] a. Hoffmann, P. Prieto, and I. Schuller, *Phys. Rev. B* **61**, 6958 (2000).
- [26] U. Welp, Z. L. Xiao, V. Novosad, and V. K. Vlasko-Vlasov, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **71**, 1 (2005).
- [27] J. Van De Vondel, C. C. De Souza Silva, B. Y. Zhu, M. Morelle, and V. V. Moshchalkov, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 2 (2005).
- [28] G. R. Berdiyrov, M. V. Milošević, and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **74**, 1 (2006).
- [29] J. E. Villegas, S. Savel'ev, F. Nori, E. M. Gonzalez, J. V Anguita, R. García, and J. L. Vicent, *Science* **302**, 1188 (2003).
- [30] Y. Okada and N. Hirokawa, *Science* **283**, 1152 (1999).
- [31] S. Maslov and Y.-C. Zhang, **1**, 11 (1998).
- [32] U. Schliewen, *Nature* **370**, 446 (1994).
- [33] O. Daldini, P. Martinoli, J. L. Olsen, and G. Berner, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 218 (1974).
- [34] P. G. De Gennes, in (Benjamin, 1966), pp. 657–60.
- [35] M. Baert, V. Metlushko, R. Jonckheere, V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3269 (1995).
- [36] J. Martín, M. Vélez, a. Hoffmann, I. Schuller, and J. Vicent, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1022 (1999).

- [37] C. C. de Souza Silva, J. Van de Vondel, M. Morelle, and V. V Moshchalkov, *Nature* **440**, 651 (2006).
- [38] J. E. Villegas, K. D. Smith, L. Huang, Y. Zhu, R. Morales, and I. K. Schuller, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **77**, 1 (2008).
- [39] R. Arpaia, *YBCO Nanowires for Ultrasensitive Magnetic Flux Detectors and Optical Applications*, 2014.
- [40] S. Ooi, T. Mochiku, S. Yu, E. S. Sadki, and K. Hirata, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **426-431**, 113 (2005).
- [41] S. Avci, Z. L. Xiao, J. Hua, a. Imre, R. Divan, J. Pearson, U. Welp, W. K. Kwok, and G. W. Crabtree, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 1 (2010).
- [42] S. Goldberg, Y. Segev, Y. Myasoedov, I. Gutman, N. Avraham, M. Rappaport, E. Zeldov, T. Tamegai, C. W. Hicks, and K. a. Moler, 11 (2009).
- [43] G. Blatter and M. Feigel'man, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 1125 (1994).
- [44] W. K. Kwok, R. J. Olsson, G. Karapetrov, U. Welp, V. Vlasko-Vlasov, K. Kadowaki, and G. W. Crabtree, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **382**, 137 (2002).
- [45] J. Trastoy, V. Rouco, C. Ulysse, R. Bernard, A. Palau, T. Puig, G. Faini, J. Lesueur, J. Briatico, and J. E. Villegas, *New J. Phys.* **15**, (2013).
- [46] J. Trastoy, V. Rouco, C. Ulysse, R. Bernard, G. Faini, J. Lesueur, J. Briatico, and J. E. Villegas, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **506**, 195 (2014).
- [47] I. Swiecicki, C. Ulysse, T. Wolf, R. Bernard, N. Bergeal, J. Briatico, G. Faini, J. Lesueur, and J. E. Villegas, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **85**, 1 (2012).
- [48] J. Trastoy, M. Malnou, C. Ulysse, R. Bernard, N. Bergeal, G. Faini, J. Lesueur, J. Briatico, and J. E. Villegas, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 710 (2014).
- [49] A. Crassous, R. Bernard, S. Fusil, K. Bouzehouane, D. Le Bourdais, S. Enouz-Vedrenne, J. Briatico, M. Bibes, A. Barthélémy, and J. Villegas, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 1 (2011).

- [50] C. Z. Chen, Z. Y. Liu, Y. M. Lu, L. Zeng, C. B. Cai, R. Zeng, and S. X. Dou, *J. Appl. Phys.* **109**, 0 (2011).
- [51] A. K. Jha, N. Khare, and R. Pinto, *J. Appl. Phys.* **110**, 113920 (2011).
- [52] S. X. Dou, R. Zheng, Y. M. Lu, L. Peng, and B. Gao, *J. Appl. Phys.* **106**, 093902 (2009).
- [53] A. K. Jha, N. Khare, and R. Pinto, *J. Supercond. Nov. Magn.* **27**, 1021 (2014).
- [54] T. a. Campbell, T. J. Haugan, I. Maartense, J. Murphy, L. Brunke, and P. N. Barnes, *Phys. C Supercond. Its Appl.* **423**, 1 (2005).
- [55] T. Petrisor, M. S. Gabor, C. Tiusan, V. Galluzzi, G. Celentano, S. Popa, and a. Boule, *J. Appl. Phys.* **112**, 053919 (2012).
- [56] Z. Sefrioui, D. Arias, M. Varela, J. Villegas, M. López de la Torre, C. León, G. Loos, and J. Santamaría, *Phys. Rev. B* **60**, 15423 (1999).
- [57] Z. Sefrioui, D. Arias, V. Peña, J. Villegas, M. Varela, P. Prieto, C. León, J. Martinez, and J. Santamaria, *Phys. Rev. B* **67**, 214511 (2003).
- [58] V. Peña, Z. Sefrioui, D. Arias, C. Leon, J. Santamaria, J. Martinez, S. te Velthuis, and a. Hoffmann, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057002 (2005).
- [59] V. Peña, Z. Sefrioui, D. Arias, C. Leon, J. Santamaria, M. Varela, S. J. Pennycook, and J. L. Martinez, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **69**, 1 (2004).
- [60] S. Okamoto, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **82**, 1 (2010).
- [61] C. Visani, N. M. Nemes, M. Rocci, Z. Sefrioui, C. Leon, S. G. E. te Velthuis, a. Hoffmann, M. R. Fitzsimmons, F. Simon, T. Feher, M. Garcia-Hernandez, and J. Santamaria, *Phys. Rev. B* **81**, 094512 (2010).
- [62] Y. Liu, C. Visani, N. M. Nemes, M. R. Fitzsimmons, L. Y. Zhu, J. Tornos, M. Garcia-Hernandez, M. Zhernenkov, a. Hoffmann, C. Leon, J. Santamaria, and S. G. E. Te Velthuis, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 1 (2012).

- [63] N. M. Nemes, M. García-Hernández, S. G. E. Te Velthuis, A. Hoffmann, C. Visani, J. Garcia-Barriocanal, V. Peña, D. Arias, Z. Sefrioui, C. Leon, and J. Santamaría, *Phys. Rev. B* **78**, 3 (2008).
- [64] J. Salafranca and S. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 1 (2010).

Uniones Túnel Magnéticas Híbridas Basadas en Óxido de Grafeno y Manganita: TMR Colosal y Efectos Memristivos

Integrar memristores en dispositivos espintrónicos es uno de los desafíos que existen en el área de la nanociencia y nanotecnología. En este capítulo se presentan los resultados experimentales sobre uniones túnel magnéticas basadas en barreras de óxido de grafeno (GO) en combinación con electrodos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) y níquel (Ni). Las uniones fabricadas muestran un comportamiento memristivo con un cambio de resistencia de hasta tres órdenes de magnitud (entre los estados de alta y baja resistencia) a baja temperatura. Se explica el comportamiento del memristor en términos de (*redox*) generación (eliminación) de vacantes de oxígeno en las interfases de LSMO/GO y GO/Ni y su difusión a través de la barrera, cuando se aplican campos eléctricos intensos (10^8 V/m). Por otra parte, las uniones magnéticas de LSMO/GO/Ni muestran altos valores de magnetorresistencia túnel (TMR) moduladas por la respuesta no volátil del memristor. El signo del TMR cambia de negativo a positivo cuando la unión conmuta del estado virgen al estado memristivo. Se interpreta la inversión de signo como consecuencia de cambios en el estado de la superficie de Ni que ocurren como resultado de la acumulación de oxígeno (o de vacantes) en su superficie. En el estado de resistencia alta del memristor se

ha obtenido un valor de TMR colosal del 3000% evidenciando un fuerte efecto de filtrado de espines en la interfase de Ni-NiO. Este nuevo fenómeno puede abrir nuevas rutas hacia nuevos conceptos de dispositivos para la tecnología de almacenamiento de datos.

1. Introducción

El *switching* resistivo (RS) se demostró por primera vez en 1962 [1]. Ganó interés tecnológico en la década de los años 90 y luego se convirtió en un área de investigación más activa cuando se predijeron los primeros dispositivos memristivos [2]. El termino RS se utiliza para dispositivos de resistencia eléctrica cuya modificación es reversible y no volátil, típicamente provocada por la aplicación de un campo eléctrico intenso. El fenómeno RS se ha observado en estructuras verticales metal-aislante-metal donde la capa aislante es un óxido [1,3–12]. Se han propuesto varios mecanismos para explicar el fenómeno de RS [4–13] pero el mecanismo dominante parece estar relacionado con el llamado proceso “redox”, generación (eliminación) de vacantes de oxígeno en las interfases de barrera/electrodos debido a su difusión a través de la barrera cuando se aplican campos eléctricos intensos [6–10,12].

En los últimos años, el fenómeno de RS también se ha observado en dispositivos basados en barreras semiconductoras orgánicas en lugar de óxidos aislantes [14–23]. Aunque la mayoría de estos experimentos se llevaron a cabo en estructuras con electrodos no magnéticos, también existen resultados sobre uniones túnel magnéticas (MTJs) orgánicas, es decir, dispositivos verticales con electrodos ferromagnéticos [18,21,23]. En una MTJ la resistencia del dispositivo se puede conmutar entre dos estados bien definidos mediante la aplicación de un campo magnético, que se conoce como magnetorresistencia túnel (TMR). El TMR en este caso depende de la orientación relativa de las imanaciones de los electrodos ferromagnéticos. En este contexto, *Hueso* y colaboradores [18] fueron los primeros en mostrar un dispositivo que presenta ambos efectos, RS y TMR, abriendo así el camino para nuevos conceptos de dispositivos para la tecnología de almacenamiento de datos [23]. Del mismo modo, *Grünwald* y colaboradores [24] también observaron ambos efectos, magnetorresistencia anisótropa y RS, en uniones basadas en barreras orgánicas con un solo electrodo ferromagnético basados en [LSMO/semiconductor orgánico/Cu],

demostrando así que existe una barrera túnel en la interfase entre el electrodo ferromagnético y el semiconductor orgánico. Además, sus experimentos revelaron que esta barrera se modifica de forma reversible durante la conmutación eléctrica, lo que provoca tanto el cambio en la magnetorresistencia como en la resistencia total del dispositivo.

Recientemente, el fenómeno memristor también se ha observado en uniones túnel basadas en barreras de óxido de grafeno (GO) mostrando así su potencial para aplicaciones en memorias no volátiles [25,26]. En este contexto, la integración de GO como barreras túnel en MTJs podría ser muy atractiva debido a la posible modulación del transporte dependiente de spin (TMR) con los propios efectos memristivos originados por el GO, abriendo así el camino a una nueva clase de dispositivos espintrónicos (*spin-memristors*).

En este capítulo se han estudiado uniones túnel magnéticas de LSMO/GO/Ni que muestran simultáneamente un comportamiento memristivo con un cambio de resistencia de hasta tres órdenes de magnitud entre los estados ON (estado de alta resistencia) y OFF (estado de baja resistencia) debido a la formación de una capa de NiO controlada por la migración de vacantes de oxígeno en la interfase GO/Ni y altos valores de TMR de hasta 3000%. Los dispositivos no solo proporcionan un control bipolar sobre el TMR para los dos estados ON y OFF del memristor, como se ha demostrado recientemente en uniones con barreras de CoO-ZnO [27], sino también podrían permitir controlar las propiedades dependiendo del espín de manera continua entre dichos estados, como consecuencia del fenómeno redox. Esta modulación del TMR por los estados memristivos puede ser utilizada para almacenar de forma permanente diferentes estados de memoria dependientes de espín.

1.1 El óxido de grafeno

El GO es generalmente conocido como "la versión oxidada del grafeno", ha empezado a atraer la atención de la comunidad científica debido a la posibilidad de explotar su bajo coste, su producción a gran escala y a la posibilidad de ser utilizado como precursor para la producción de multicapas delgadas (FLG) o incluso de monocapas de grafeno [28]. El GO no conserva las cualidades sobresalientes propias del grafeno en términos de conductividad eléctrica [29,30] y resistencia mecánica [31], sin embargo posee un potencial enorme para aplicaciones en óptica [32,33] de detección de gas [34,35], barreras de gas [36] etc.. A día de hoy existe una discreta variedad de modelos teóricos que se

pueden encontrar en la literatura sobre GO [37,38] y todos ellos esencialmente sufren de exceso de simplificación, ya que, una vez observado “en realidad” [39–41] este material exhibe una elevada complejidad intrínseca (fig. 6.1).

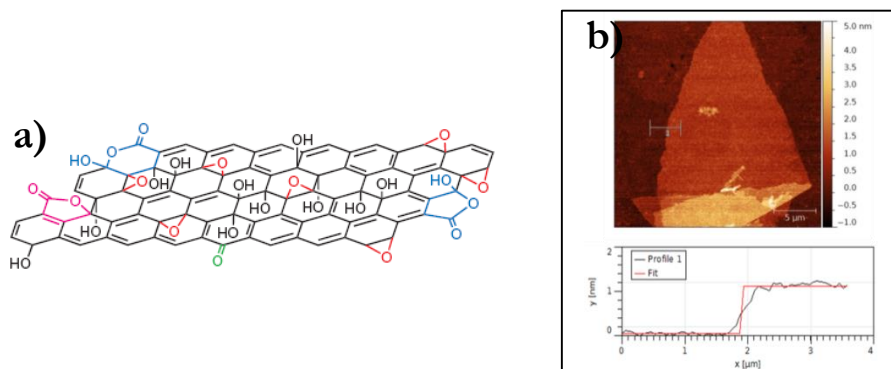


Figura 6.1 – *a)* Representación esquemática de una hoja de óxido de grafeno. Se puede observar la distribución casual de defectos y de los diferentes grupos funcionales. *b)* Medida AFM de una monocapa de GO sobre un sustrato de silicio. La imagen enseña una monocapa de GO de gran tamaño lateral cuyo perfil (gráfica de abajo) pone en evidencia una altura de ~1.1 nm del GO.

El GO es, esencialmente, un sistema bidimensional inhomogéneo en escala nanométrica (1-5 nm). En este rango el material muestra áreas funcionalizadas con grupos de distinta especie y concentración (O, OH, O=C-OH y O=C). También existen áreas de grafeno puro que procede de la exfoliación química del volumen de grafito no oxidado y zonas de grafeno que presentan defectos estructurales [42]. La concentración superficial de las zonas de grafeno puro y de la concentración de los grupos funcionales está relacionada con los métodos de preparación de GO y procesos posteriores a la exfoliación (reducciones térmicas o químicas). Esto hace que, contrariamente a lo que se observa en el grafeno, las características físicas y químicas del GO (conductividad electrónica térmica, grado de reducción, hidrofobicidad, etc.) sean muy dependientes del proceso de producción. Este escenario resulta de especial interés debido a que el GO presenta propiedades que pueden ser diseñadas a la carta, dependiendo del contexto de utilización.

Entre las metodologías empleadas para la caracterización del GO [40,42], la espectroscopia micro-Raman, como el caso del grafeno, representa una de las técnicas fundamentales debido a su aportación específica sobre el tipo de defecto y su contenido [43,44]. La combinación de esta técnica espectroscópica con la microscopía

convencional como la óptica y de fuerzas atómicas, es capaz de proporcionar una información cuantitativa del espesor de GO depositado. El espesor de una monocapa individual de GO es de ≈ 1.1 nm (fig. 6.1b) [45] y por lo tanto el grosor total es dado por el número de capas multiplicado por el espesor de la monocapa.

1.2 Síntesis y determinación del grosor del GO sobre LSMO

La síntesis del GO se ha llevado a cabo en Bolonia (Italia), en los laboratorios del CNR-ISOF y MIST. E-R. del Prof. Vincenzo Palermo y Prof. Emanuele Treossi, mediante el uso del método de *Hummers* modificado [46]. Este método da lugar a *flakes* con un tamaño lateral de hasta 100 μm . Si se compara con el GO comercial (cuyo tamaño típico es de 0.5-0.7 μm), el área promedio de los *flakes* de GO utilizados es más de dos órdenes de magnitud mayor. Esto representa una enorme ventaja debido a que, por una parte, facilita la identificación óptica (incluso a bajos aumentos) y una investigación muy fiable a través de la espectroscopia *Raman* y, por otra parte, permite diseñar uniones túnel de tamaño lateral suficientemente grande como para ser realizadas mediante el uso de la fotolitografía.

La cuantificación del grosor de las capas de GO depositadas sobre los sustratos de LSMO se ha llevado a cabo mediante el uso de la técnica de AFM y de micro-*Raman* en el Dipartimento di Chimica-Fisica de la Università degli Studi dell'Aquila (Italia).

Después del proceso de deposición del GO se han localizado e identificado los *flakes* más delgados mediante un microscopio óptico convencional. Posteriormente se ha medido la topografía (AFM) de los mismos para cuantificar su grosor. Una vez definido el grosor de cada *flake* de GO se ha procedido con la calibración de la señal *Raman* (tiempo de adquisición: $t=60$ sec., longitud de onda del láser: $\lambda_{\text{Laser}}=633$ nm, diámetro del *spot*: $d \approx 2-3$ μm) en función del grosor, directamente sobre el sustrato de LSMO. Siendo la intensidad de esta última proporcional al grosor de las capas de GO, ha sido posible establecer un isomorfismo entre la el espectro *Raman* (fig. 6.2) medido y su correspondiente grosor definido por las medidas de AFM.

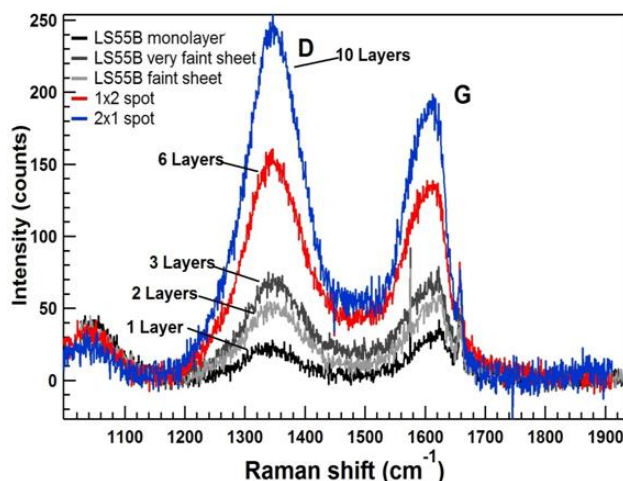


Figura 6.2 – Espectros *Raman* correspondientes a distintos *flakes* de GO de distinto grosor, depositados sobre sustratos de 20 nm de LSMO. La grafica muestra la presencia de los picos D ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) y G ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) característicos del GO cuya intensidad escala con el grosor, previamente medido con el AFM. El pico presente por debajo de 1100 cm^{-1} procede del sustrato de LSMO.

En el espectro *Raman* de fig. 6.2 se observan dos bandas situadas en 1350 y 1580 cm^{-1} [47]. La banda de baja frecuencia y la otra a frecuencias más altas se denominan respectivamente *banda-D* y *banda-G*. Los nombres proceden del diamante (D) y del grafito (G). El diamante presenta únicamente enlaces de carbono con hibridación de tipo sp^3 que forman una estructura tetraédrica, cuya señal *Raman* se observa a 1350 cm^{-1} . Por otra parte, el grafito consiste en multicapas de átomos de carbono que presentan una hibridación de tipo sp^2 y que forman una estructura plana de nido de abeja, cuya señal *Raman* se manifiesta con un pico centrado en 1580 cm^{-1} . Por lo tanto el GO, estando formado por dominios de tipo sp^2 y sp^3 , presenta ambas señales.

2. Fabricación y Caracterización de Uniones Túnel Magnéticas de LSMO/GO/Ni

El GO ha sido sintetizado mediante una técnica basada en el método de *Hummers* modificado [46]. Esta técnica es capaz de proporcionar flakes de GO de tamaño lateral del orden de decenas de micras, permitiendo una identificación y localización de cualquier capa de óxido grafeno, en cualquier posición de la muestra. Esta facilidad de identificar

cada capa de GO nos proporciona una ventaja sustancial a la hora de fabricar un dispositivo basado en GO ultradelgado recurriendo a procesos convencionales de microfabricación y fotolitografía. El esquema de la *fig. 6.3* indica la secuencia de pasos del proceso elaborado específicamente para la fabricación de las uniones túnel magnéticas basadas en barreras de GO.

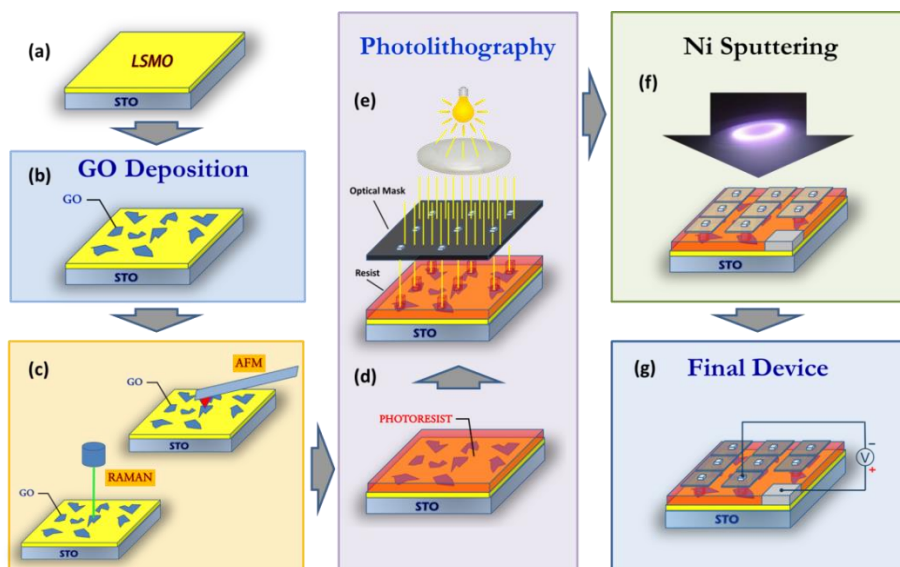


Figura 6.3 – Representación visual de la secuencia de etapas útiles para la fabricación de las uniones túnel magnéticas híbridas basadas en LSMO/GO/Ni. **a)** Sustrato de STO con 20 nm de LSMO depositado por *sputtering*. **b)** Deposición de GO por *spin-coating* sobre la película de LSMO. **c)** Caracterización del GO por técnicas de microscopía AFM y espectroscopia Raman. **d,e)** Deposición de la fotoresina sobre el sustrato y exposición del patrón litográfico, impreso en la máscara óptica, mediante luz ultravioleta (fotolitografía). **f)** deposición por *sputtering* de una película de níquel de 70 nm de grosor y de ~100 nm de plata por evaporación térmica (no mostrada). Para la deposición en áreas localizadas de tamaño milimétrico (contactos) se ha utilizado una máscara mecánica realizada manualmente con papel de aluminio. **g)** Aspecto del dispositivo final y de la configuración de medida.

La primera etapa del proceso consiste en la deposición por *Sputtering* de películas de LSMO típicamente de 20 nm de grosor, sobre sustratos de STO (001) (véase el *capítulo 2* que describe los detalles de crecimiento y caracterización de las películas). A continuación se ha procedido a la deposición del GO sobre LSMO. Debido a su elevada hidrofiliicidad, los *flakes* de GO sintetizados (véase el apartado 1.2) se han dispersado en agua y se han depositado por *spin-coating*, a presión y temperatura ambiente (*fig. 6.4*).

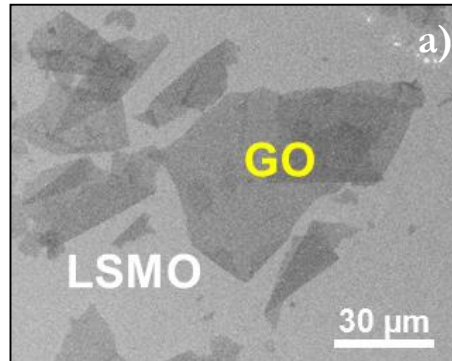


Figura 6.4 – Imagen de microscopia de barrido SEM sobre un sustrato de LSMO posterior al proceso de deposición del GO. Se puede observar la presencia de diferentes tipos de *flakes* de GO, cuyo contraste está relacionado con el grosor del mismo. En particular los *flakes* más claros son más delgados (1-2 capas) que los más oscuros (3-6 capas). La magnitud del tamaño lateral de los *flakes* permite la definición por fotolitografía de las microuniones en el interior de cualquiera de ellos.

Para conseguir una densidad de *flakes* de GO adecuada y un espesor promedio (deseado) del orden de 3-5 capas, se han probado diferentes concentraciones de dispersiones. Los parámetros que proporcionan una deposición deseada, como la mostrada en la *fig. 6.4*, se resumen en la *tabla 6.1*.

	Base de la Dispersión	Concentración de GO en la dispersión	Cantidad de dispersión espineada	Velocidad y Tiempo de Rotación (<i>Spin-Coating</i>)
LSMO	Agua Desionizada	~5 g/l	15 μl	2000 rpm / 60 sec.

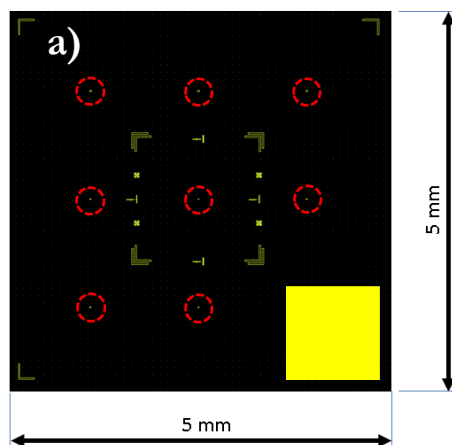
Tabla 6.1 – Resumen de las características de la dispersión de GO y de sus parámetros de deposición empleados para la realización del proceso de deposición sobre LSMO.

Es importante remarcar que la deposición de GO resulta ser óptima siempre y cuando los sustratos presenten cierto grado de hidrofiliidad. Esto permite el despliegue completo de los *flakes* sobre la superficie de la muestra durante el proceso de deposición. Debido a la elevada hidrofobicidad de los sustratos utilizados, previamente al proceso de *spin-coating*, se ha procedido al tratamiento de hidrofilización parcial de los mismos sumergiéndolos en agua desionizada durante 5 minutos, en ultrasonidos. Este proceso

mejora considerablemente la dispersión del GO sobre los sustratos de LSMO debido a la adsorción de grupo oxidrilos OH. Ultimada la fase de deposición y de caracterización AFM y *Raman* para la localización y la cuantificación de los espesores GO (fig. 6.3c), los sustratos han sido guardados durante un mínimo de una semana en una campana aislada (oscura) con gel de sílice para asegurar un bajo contenido de humedad en la atmosfera. Para evitar cualquier tipo de reducción, incluso parcial, del GO, no se ha practicado ningún tipo de recocido o irradiación con electrones por parte del SEM.

Tanto el proceso de deposición (fig. 6.3b) como el de caracterización de los espesores del GO (fig. 6.3c) han sido llevado a cabo por el Dr. *Francesco Perrozzi* en los laboratorios de los grupos del Prof. *Luca Ottaviano* y del Prof. *Michele Nardone*, en el *Dipartimento di Chimica-Fisica* de la *Università degli Studi dell'Aquila* (Italia).

Una vez localizados los *flakes* de GO cuyo tamaño y grosor son compatibles con los deseados, se ha practicado una fotolitografía convencional (fig. 6.3d,e) sobre los mismos utilizando una máscara óptica, que contiene 8 uniones, específicamente diseñada para la realización de este tipo de uniones túnel magnéticas (fig. 6.5).



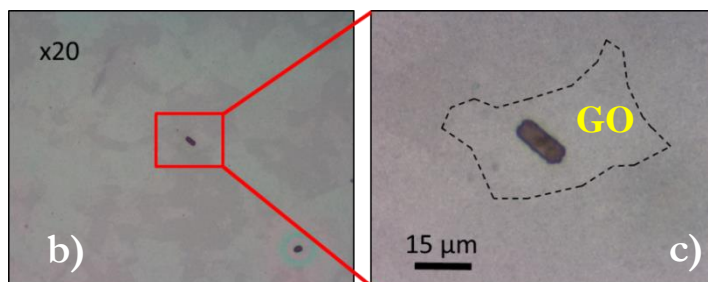


Figura 6.5 – Resultado del proceso de fotolitografía sobre sustratos de LSMO/GO. *a)* Detalle de la máscara óptica diseñada para la litografía de microuniones. *b)* Imagen óptica del resultado de la fotolitografía, posterior al proceso de revelado. Se observa la presencia de un rectángulo que define la unión sobre un *flake* de GO preseleccionado. *c)* Imagen óptica magnificada de *b)*. Se observa la ventana rectangular de la unión abierta en la fotoresina para la deposición de níquel y plata. Es posible ver como el rectángulo queda totalmente en el interior del *flake* de GO (marcado con una línea negra discontinua).

Tras el revelado, las muestras han sido trasladadas al laboratorio del Prof. *José Luis Vicent* del *Departamento de Física de Materiales* de la *Universidad Complutense de Madrid*, en el que se han sometido a un proceso de deposición por *sputtering* de una capa de 70 nm de níquel (*fig. 6.3f*). Una máscara mecánica realizada manualmente con papel de aluminio asegura una deposición del metal ferromagnético sobre áreas específicas del sustrato en las que se pretende contactar las uniones túnel magnéticas. Adicionalmente y con el fin de preservar las características del níquel depositado, se ha mantenido la máscara mecánica en su posición y se ha procedido a la evaporación de 80-120 nm de plata. La presencia de esta capa metálica, además, facilita la adhesión de los hilo de cobre pegados manualmente con pintura de plata sobre los *pads* de metal. De esta forma se ve completado el proceso de fabricación de las muestras (*fig. 6.3g* y *6.6b*).

Cabe destacar que una de las mayores ventajas de un proceso así diseñado es que permite la caracterización del grosor del GO incluso a posteriori, dentro de cada una de las microuniones fabricadas (después del proceso de revelado y previamente a la etapa de deposición del níquel). Esto es posible debido a que el diámetro del láser del *Raman* es más pequeño frente a las dimensiones características de las microuniones.

3. Resultados experimentales y discusión

En este apartado se exponen los resultados de caracterización de los dispositivos híbridos mediante medidas de magnetotransporte en la configuración de dos contactos representada en *fig. 6.6*, con el campo magnético aplicado en el plano a lo largo de la dirección [100] del sustrato y paralelamente al lado largo de las uniones. Las características presentadas se refieren a uniones que típicamente poseen un área de $10 \times 5 \mu\text{m}^2$ y una barrera de GO de 2-6 capas de grosor (~ 2.2 - 6.6 nm).

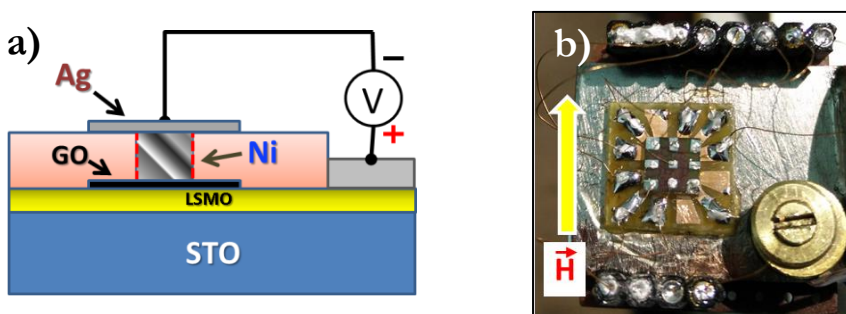


Figura 6.6 – *a*) Geometría de la unión túnel magnética de LSMO/GO/Ni (sección transversal) y configuración de medida. *b*) Foto que muestra el aspecto de la muestra montada en el dedo frío del criostato, aplicando el campo magnético paralelamente a la dirección [100] del sustrato de STO (en el plano).

3.1 Medidas de Magnetotransporte en el “estado virgen”

Las medidas han sido realizadas enfriando la muestra (véase el capítulo 2), desde temperatura ambiente, con un campo aplicado de 4000 Oe (*Field Cooled*).

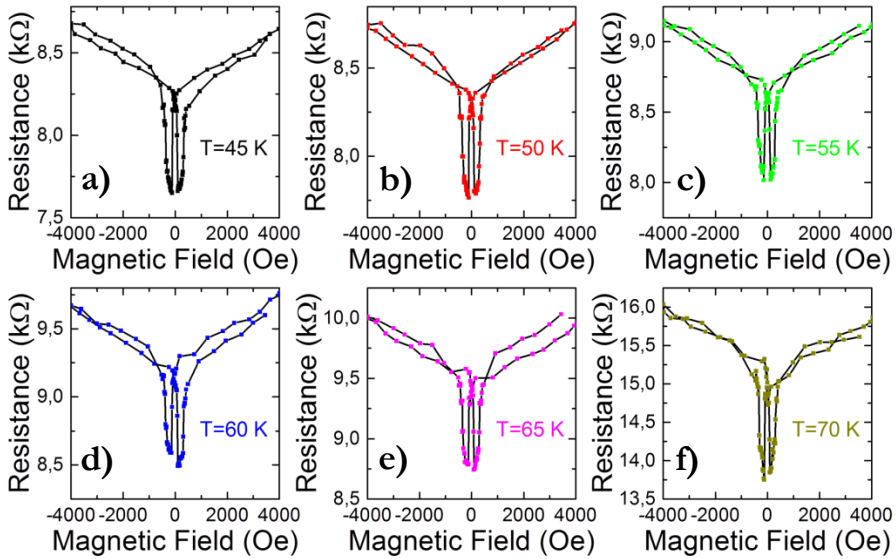
En primer lugar hay que recordar que el LSMO es un óxido ferromagnético medio metálico con una polarización de espín cerca del 100% a bajas temperaturas [48]. El signo positivo de esta polarización de espín ha sido confirmado por los experimentos de Worledge y Geballe [49] sobre uniones de LSMO/STO/Al. En los experimentos presentados en este capítulo se ha utilizado un electrodo inferior de LSMO como analizador de la polarización de espín de los electrones que se inyectan desde el Ni a través de la barrera túnel de GO. La polarización de espín negativa del Ni debe dar un TMR negativo, es decir una mayor resistencia en la configuración paralela (P) de las imanaciones de los

electrodos ferromagnéticos y una menor resistencia en el estado antiparalelo (AP). Esto se puede entender de acuerdo a la expresión de *Jullière* [50] como:

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_{LSMO}P_{Ni}}{1 - P_{LSMO}P_{Ni}}$$

donde P_{LSMO} y P_{Ni} son las polarizaciones de espín de LSMO y Ni respectivamente.

Antes de investigar el efecto de RS y/o memristor sobre el transporte dependiente de espín en las MTJs fabricadas, primero se han medido las características $R(H)$ a muy bajo voltaje aplicado para asegurar la no migración de las vacantes de oxígeno y por lo tanto evitar la posible conmutación resistiva en las uniones (*estado virgen*). La fig. 6.7 muestra las típicas características R frente a H medidas a un voltaje aplicado de 10 mV y a distintas temperaturas.



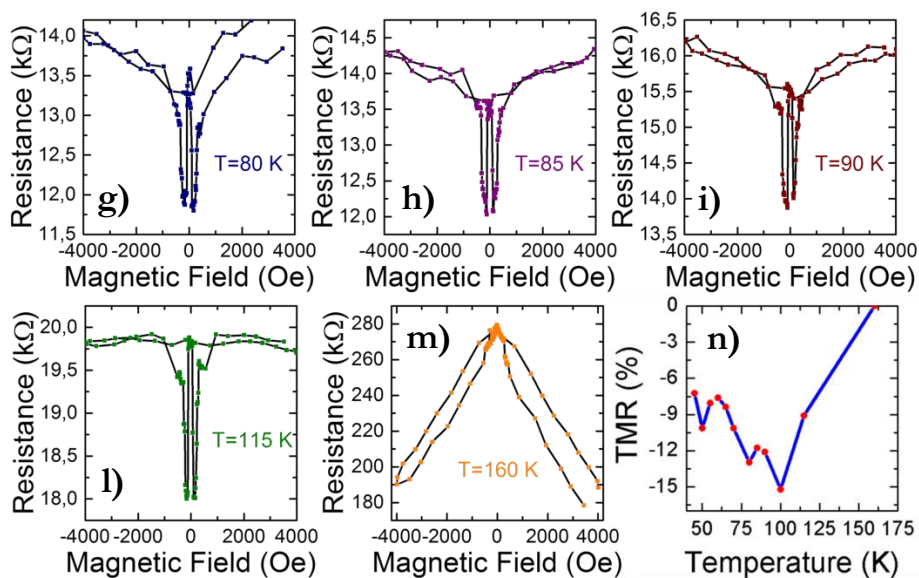


Figura 6.7 – Medidas RH en función de la temperatura que presentan un TMR negativo de: **a-l)** TMR negativos entre 45 y 115 K; **m)** RH a 160 K que muestra la desaparición del TMR negativo y la presencia de magnetorresistencia anisótropa del LSMO. **n)** Dependencia del TMR con la temperatura calculada a partir de las RHs medidas a distintas temperatura.

El TMR negativo observado confirma la polarización de espín negativa del Ni. Una cuestión importante para las uniones basadas en manganitas es la dependencia del TMR con la temperatura, visible en *fig. 6.8*.

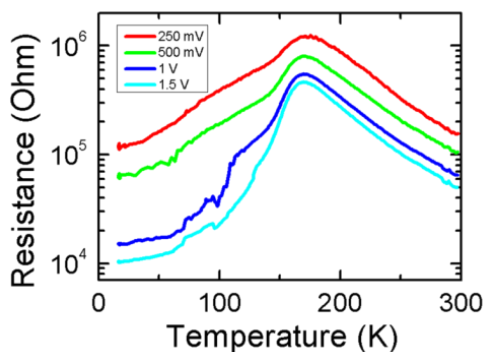


Figura 6.8 – Características de resistencia frente a temperatura de una MTJ híbrida de LSMO/GO/Ni, en función del voltaje aplicado. Las curvas presentan una transición metal-aislante (MIT) cuya T_C es de ~ 170 K. El comportamiento no lineal y su dependencia con la temperatura son típicos de un comportamiento de tipo barrera túnel.

En general se ha encontrado [51–56] que el TMR disminuye rápidamente con la temperatura y desaparece a una temperatura (T_{CI}) por debajo de la temperatura de Curie (T_C) del propio electrodo. En nuestro caso, T_{CI} es alrededor de 170 K, muy por debajo de la temperatura de Curie del LSMO ($T_C=340$ K). Atribuimos esta desaparición del TMR a una reducción de la temperatura Curie por el posible desorden inducido en la interfase LSMO/GO, de modo que la TMR se anula en la temperatura de Curie de la interfase, $T_{CI}=170$ K (fig. 6.7d). La fig. 6.9a muestra las características corriente *versus* voltaje aplicado (IV) a $T=100$ K medidas en el estado P (curva roja) y en el estado AP (curva azul). Las IV son no lineales lo que indica que el transporte es por efecto túnel. La fig. 6.9b representa la dependencia del TMR en función del *bias* aplicado que muestra una asimetría en los valores medidos a voltajes positivos. Esta asimetría es debida a los diferentes electrodos y por tanto a las diferentes interfaces en nuestras uniones. Por otra parte el TMR decae al aumentar el voltaje; un comportamiento usual en las uniones túnel magnéticas debido a las excitaciones de magnones dentro la barrera túnel [57].

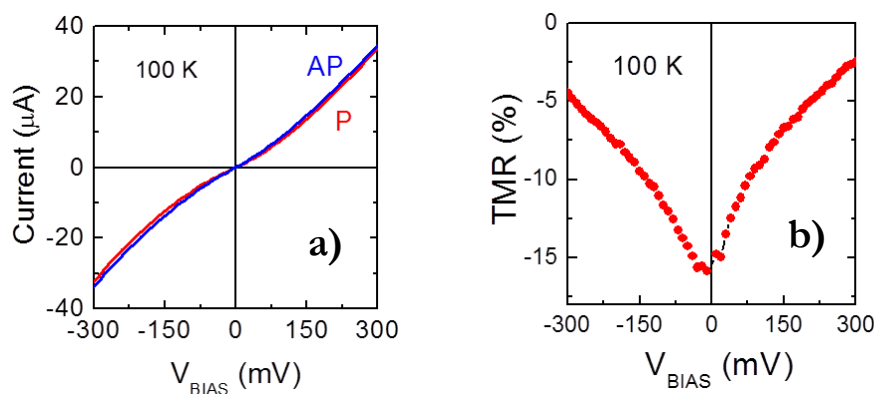


Figura 6.9 – Medidas de caracterización del TMR en el *estado virgen*. **a)** Curvas IV medidas a 100 K en el estado paralelo (en rojo) y antiparalelo (curva azul) de las imanaciones de las capas ferromagnéticas. El comportamiento observado es de tipo no lineal, típico de una barrera túnel. **b)** Curva de TMR frente a voltaje aplicado (V_{bias}) calculada a partir de la a). El TMR decae rápidamente con el voltaje.

3.2 Comportamiento memristivo de las MTJ

Con el objeto de investigar los efectos memristivos en las MTJs, se han realizado medidas de resistencia aplicando una tensión de lectura (V_{Read}) de 10 mV, en función del voltaje de escritura (V_{Write}).

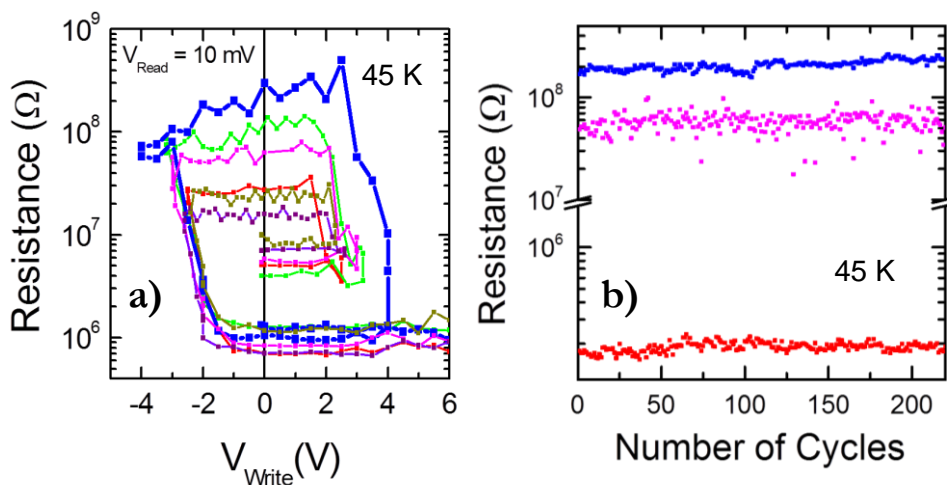


Figura 6.10 – a) Característica memristiva (RV) de la MTJ medida a voltaje de lectura fijo ($V_{\text{Read}}=10 \text{ mV}$) en función del voltaje de escritura (V_{Write}), a $T=45 \text{ K}$. Las curvas identifican la presencia de un continuo de estados de resistencia, entre un mínimo y un máximo, que pueden ser seleccionados a partir de la aplicación de un ciclo voltaje de escritura determinado. **a)** Representación de los estados de resistencia en función del número de ciclos de escritura del memristor medidos a 45 K.

La *fig. 6.10* muestra un ciclo de histéresis entre los estados de resistencia baja ($R_{\text{ON}} \sim 5 \cdot 10^5 \text{ } \Omega$) y alta ($R_{\text{OFF}} \sim 6 \cdot 10^8 \text{ } \Omega$), con un ratio OFF/ON del orden de ~ 1000 cuando la tensión de escritura se barre entre 6 y -4 V (curva azul). Dado que el electrodo superior de la unión está conectado a tierra, los voltajes positivos producen campos eléctricos dirigidos hacia el electrodo de Ni que van a desplazar las vacantes de oxígeno hacia la intercara GO/Ni, mientras que los voltajes negativos las desplazarán hacia la intercara LSMO/GO. En el estado de baja resistencia (alta resistencia) las vacantes de oxígeno estarían acumuladas en la interfase GO/Ni (LSMO/GO), como se explica en el esquema presentado en la *fig. 6.11*.

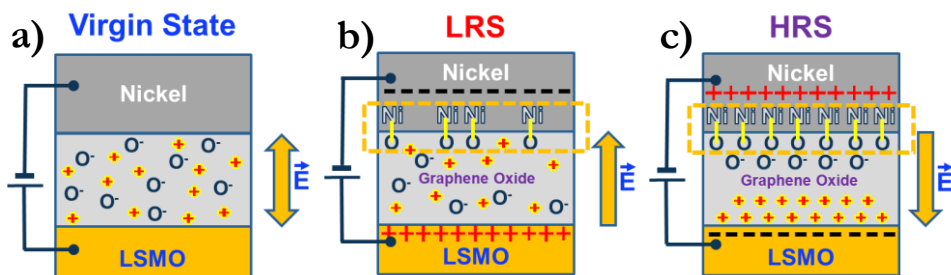


Figura 6.11 – Esquemas explicativos del escenario propuesto. **a)** Estado virgen: en el interior de la barrera túnel de GO es visible la presencia de átomos (O) y vacantes (+) de oxígeno distribuidos de manera aleatoria, debido a la estructura amorfa del GO. **b)** Estado de baja resistencia (**LRS**). **c)** Estado de alta resistencia (**HRS**).

Es importante notar que el *switching* entre los estados ON y OFF no es abrupto lo que permite seleccionar diferentes estados de resistencia intermedios. Los ciclos menores observados en la *fig. 6.10b* (las curvas verde, magenta, roja etc...) muestran que dependiendo del protocolo del ciclo de histéresis, se pueden fijar diferentes estados de resistencia R_{ON} y R_{OFF} .

Una vez comprobado el fenómeno memristivo en las MTJs medidas, ha sido posible utilizar esta propiedad para seleccionar diferentes estados intermedios de resistencia en la unión, como se aprecia en la *fig. 6.12*. Se han elegido cinco estados intermedios para investigar sus implicaciones en el transporte dependiente de espín.

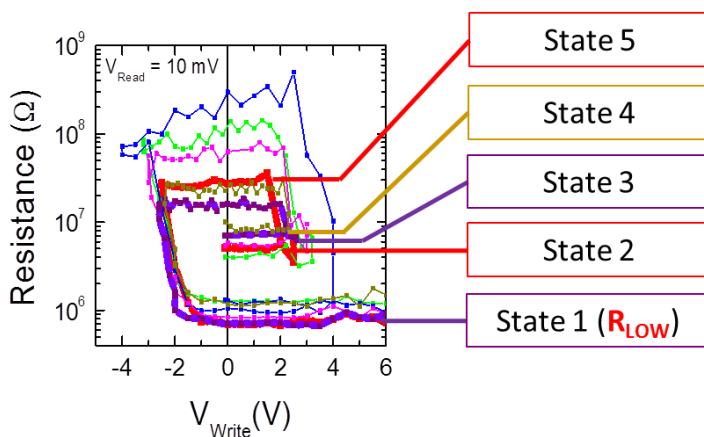
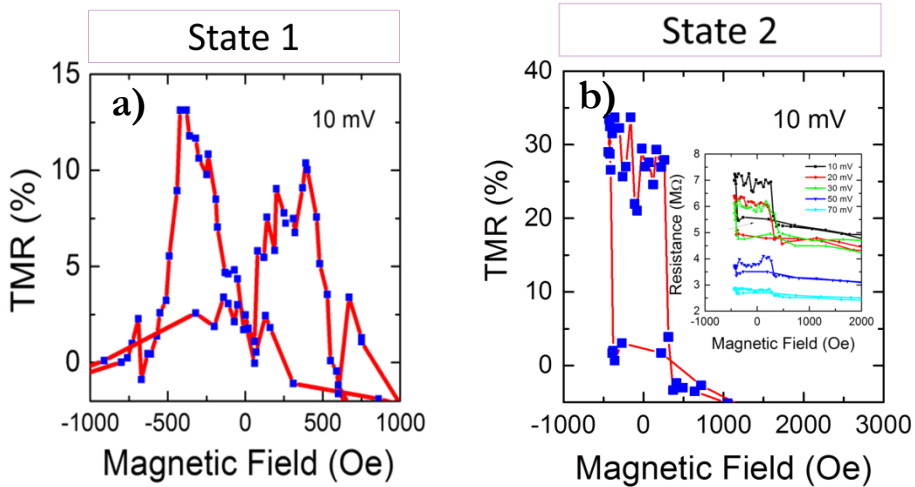


Figura 6.12 – Definición de diferentes estados de resistencia utilizados como referencia para la medida de TMR en función del estado memristivo (T=45 K).

Teniendo en cuenta esta información, se ha vuelto a investigar el impacto del efecto memristor sobre las propiedades de transporte dependiente de espín en las MTJs fabricadas. La *fig. 6.13* muestra las curvas de TMR medidas con un voltaje de lectura $V_{\text{Read}}=10$ mV para cinco estados memristivos. Es importante notar que el signo del TMR ha cambiado de negativo (*estado virgen*; antes de conmutar eléctricamente la unión) a positivo (cualquier estado intermedio después de conmutar la unión). Por ejemplo, En el estado 1 de baja resistencia ($R_{\text{ON}} \sim 5 \cdot 10^5 \Omega$), donde las vacantes de oxígeno están acumuladas en la interfase superior de GO/Ni (los oxígenos están localizados en la interfase inferior de GO/LSMO) (véase la *fig. 6.11b*) se observa un TMR inverso positivo del 12% (véase la *fig. 6.13a*). Las *fig. 6.13b,c,d,e* muestran la dependencia del TMR positivo en función del campo magnético aplicado para los estados intermedios: estado 2 ($R \sim 5.5 \cdot 10^6 \Omega$), estado 3 ($R \sim 7 \cdot 10^6 \Omega$), estado 4 ($R \sim 10^7 \Omega$) y estado 5 ($R \sim 3 \cdot 10^7 \Omega$). Como resultado, el valor del TMR positivo aumenta drásticamente con el valor de la resistencia del memristor alcanzando valores de hasta más de 3000% (véase la *fig. 6.13f*).



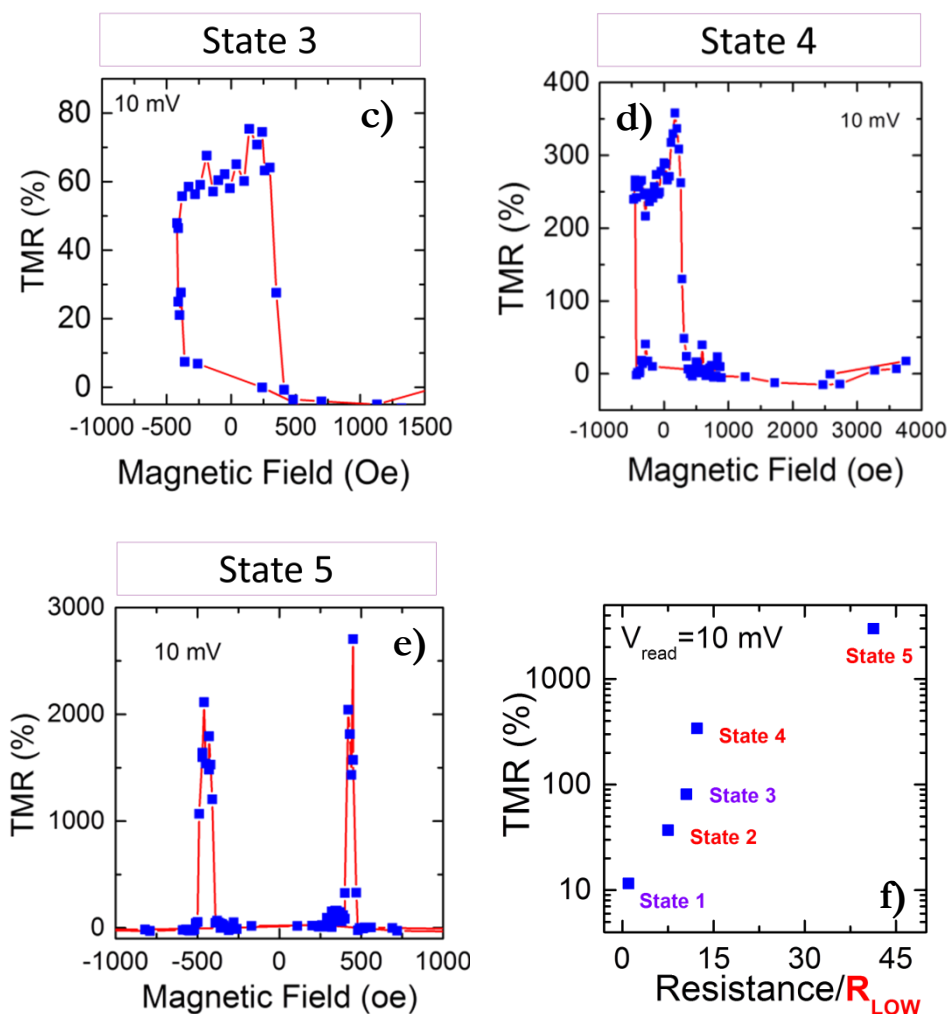


Figura 6.13 – a,b,c,d,e) Características RH para $V_{bias}=10$ mV, medidas a 45 K en función del estado memristivo. Los ciclos menores visibles en (b-d) demuestran la estabilidad del estado antiparalelo de las imanaciones de las capas ferromagnéticas. **f)** Dependencia del TMR con el estado memristivo. **Recuadro en b):** Dependencia de la magnetorresistencia con el voltaje V_{bias} en correspondencia del State 2 ($T=45$ K).

Para caracterizar el mecanismo de transporte dependiente de espín en el estado memristor, se han medido las curvas IV en el estado P y AP en el estado memristivo 4 (fig. 6.14a). Una vez más, las curvas IV son no lineales, lo que confirma que el transporte es de tipo túnel. Además, la corriente en el estado P, a voltaje fijo, es siempre mayor que en el estado AP, confirmando el signo positivo del TMR obtenido mediante las medidas RH.

Este resultado se confirma mediante la dependencia del TMR con el bias aplicado, donde los valores positivos de $\text{TMR}(V)$ calculados a partir de las curvas IV (símbolos negros en la *fig. 6.14b*) coinciden con los datos obtenidos mediante medidas directas de RH (símbolos rojos en la *fig. 6.14b*).

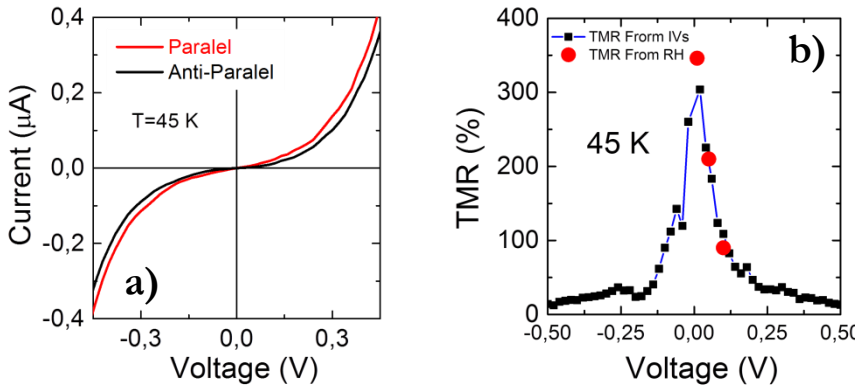


Figura 6.14 – Estado memristivo 4 a $T=45\text{ K}$. **a)** Características IV medidas en configuración paralela (curva roja) y antiparalela (curva negra) de las imanaciones de los ferromagnéticos. **b)** TMR en función del *bias* aplicado (cuadrados negros), calculado a partir de los valores de resistencia asociados a cada punto de las IV visibles en (a). Los círculos en rojo representan los valores de los TMR calculados a partir de las RH.

Con el objetivo de cuantificar tanto el espesor efectivo de la barrera (d) como la altura de la barrera (ϕ) en las uniones estudiadas, se han ajustado las curvas IV tanto en el estado virgen (entre -100 y $+100\text{ mV}$) como en el estado de resistencia alta (entre -500 y $+500\text{ mV}$) utilizando el modelo de *Simmons* [58] (*fig. 6.15*). La razón por la que se han ajustado ambas curvas en un rango de voltajes intermedios es para excluir la contribución del transporte túnel por *Fowler-Nordheim*. Como resultado, los datos han sido ajustados con el mismo valor de espesor de la barrera ($d=2.5\text{ nm}$) que resulta ser del espesor del GO (2 capas, $\approx 2.2\text{ nm}$) estimado a través de las medidas de *micro-Raman* y dos diferentes alturas de barreras: $\phi = 350\text{ mV}$ para el estado virgen y $\phi = 800\text{ mV}$ para el estado memristor.

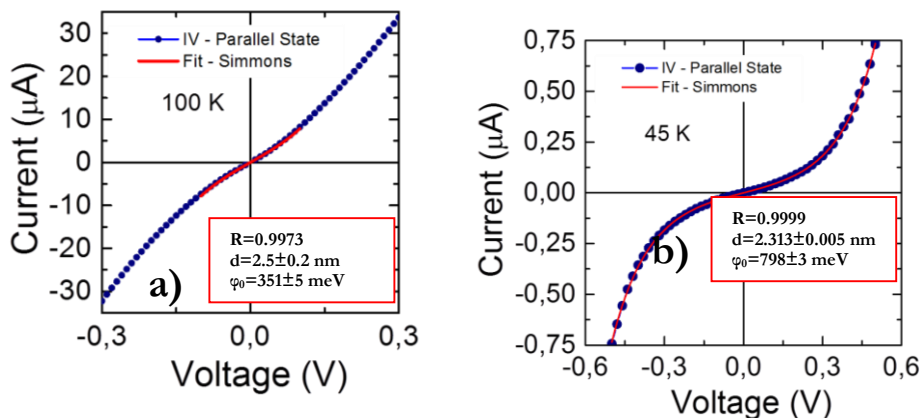


Figura 6.15 – Curvas IV en el estado de imanaciones paralelas de las capas magnéticas y ajustes con el modelo de *Simmons* del sistema en el estado virgen (a) y en el estado memristivo *State 4* (b). El área de la unión, utilizada para el ajuste es de $50 \mu\text{m}^2$.

Es importante tener en cuenta que la diferencia de la temperatura a la que se han medido las IV no es relevante para los ajustes con la fórmula de *Simmons* ya que el modelo depende débilmente de las variaciones térmicas del sistema. Por lo tanto la diferencia en las alturas de barreras estimadas no son consecuencias del cambio de la temperatura de la unión.

La posibilidad de modular la intensidad de la magnetorresistencia (GMR) en función del estado memristivo ha sido observada por *Prezioso* y colaboradores, en sistemas híbridos óxido/semiconductor orgánico de LSMO/Alq₃/Co [23]. En 2010, *Barraud* y colaboradores propusieron una explicación del GMR observado en este tipo de sistemas. Para ello recurrieron al desorden intrínseco del Alq₃ para explicar, a través de un modelo fenomenológico, la formación en correspondencia del nivel de *Fermi* de un estado molecular localizado que promueve un transporte de tipo resonante espín-polarizado, en el régimen túnel [59]. Sin embargo, los mecanismos de generación del GMR en las válvulas orgánicas de spin basadas Alq₃ no son compatibles con las MTJs con barreras de GO. Eso se debe, en primer lugar, a la naturaleza de los materiales orgánicos involucrados (el GO es material aislante mientras que el Alq₃ es un semiconductor) y en segundo lugar a los diferentes grosores utilizados en los dos sistemas considerados, en los que el GO es inferior a 3 nm de grosor (barrera túnel) mientras que el Alq₃ es del orden de decenas de

nanómetros. Para comprobar el carácter aislante del GO de grosor inferior a 100 nm se han fabricado uniones de LSMO/GO/Ni con espesores de GO entre 10 y 100 nm. En ningún caso ha sido posible inyectar corriente ($R > 10^{10} \Omega$).

Por otra parte, el fenómeno de inversión del TMR, en función del *bias* aplicado ha sido observado por *De Teresa* y colaboradores en las MTJ de estructuras con electrodos ferromagnéticos de LSMO y Co, separadas por barreras de ALO, CLO y STO.

Los autores demostraron la importancia y la centralidad de los fenómenos interfaciales que regulan el comportamiento de las uniones túnel magnéticas basadas en óxidos complejos que pueden dar lugar a efectos de inversión de la polarización de espín de los electrones que *tunelean* la barrera de unión. En las uniones de LSMO/GO/Ni, sin embargo, el rol *activo* de la interfase entre la barrera de GO y el Ni determinado por el comportamiento memristivo resulta ser la clave para entender los mecanismos tanto de inversión del TMR como la modulación controlada de su magnitud.

De Teresa y colaboradores, estudiaron en detalle el comportamiento del TMR en uniones túnel con electrodos ferromagnéticos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ y Co, en función: 1) del *bias* aplicado y 2) del tipo de barrera túnel utilizada (Al_2O_3 , $\text{Ce}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{O}_{1.831}$, SrTiO_3) [60,61]. De acuerdo con la fórmula de *Julliere*, en estos sistemas se espera un TMR negativo ya que el LSMO y el Co poseen polarizaciones de espín opuestas. Este resultado fue confirmado en las uniones con barreras de STO y CLO. Sin embargo, los autores observaron una inversión (inesperada) del signo del TMR en uniones con barreras de Al_2O_3 . Estos resultados se interpretaron como un efecto de los enlaces interfaciales entre el Co y la barrera aislante en la que, según los autores, modifican el carácter de los electrones que pasa de *d* (como en el caso del STO y CLO) a *s* (cuando la barrera es de ALO).

Es importante recordar que, en un estado resistivo intermedio, una fracción de los oxígenos está acumulada en la interfase superior permitiendo así la formación de cadenas de óxido de níquel NiO mediante el enlace O-Ni. En estos estados intermedios la magnitud del TMR positivo aumenta exponencialmente con la resistencia del memristor hasta llegar a valores del 3000% (*fig. 6.13e,f*). La inversión del TMR en las uniones túnel fabricadas apunta a que posiblemente la interfase NiO actúa como un filtro de spin. Los cálculos de *Jacob, Rossier y Palacios* [62], o *Tsymbal* y colaboradores [63], han demostrado que una

cadena de Ni-O podría convertirse en un ferromagnético aislante (FI) con un gap entre los espines mayoritarios (espín hacia arriba) y minoritarios (espín hacia abajo). Según estos trabajos teóricos las cadenas de NiO pueden actuar como un filtro de espín (ferromagnético aislante) en la interfase, capaz de inducir una inversión del TMR en la unión, y que de hecho explicaría la dependencia del TMR con el estado de resistencia, que a su vez está relacionada con la densidad de cadenas de NiO presentes en la interfase de GO/Ni. En particular en el estado de alta resistencia, la interfase presenta la máxima densidad posible de este tipo de cadenas, que dan lugar a un filtrado de espín aún mayor que a su vez induce un TMR colosal.

El concepto de filtro de espín se introdujo a finales de la década de 1960 [64] y fue estudiado ampliamente por Moodera y colaboradores usando barreras ferromagnéticas, de baja T_{Curie} , basadas en europio [65–67]. En el estado de alta resistencia, la cadena de NiO induce una barrera adicional al GO. Esta barrera inducida de manera artificial y controlada por los efectos memristivos de la unión presentaría dos alturas de barreras: una pequeña para los espines *up* y otra grande para los espines *down*. Esto significa que a pesar de que los espines mayoritarios del electrodo de Ni son los *down* debido a su polarización de espín negativa, en el estado P los espines minoritarios *up* (mayoritarios *down*) del Ni tendrán que atravesar una barrera pequeña (grande) por efecto túnel (fig. 6.16).

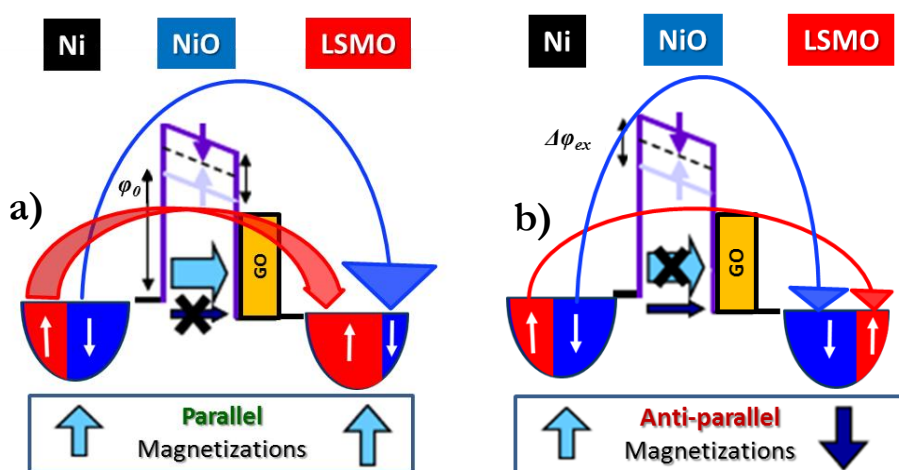
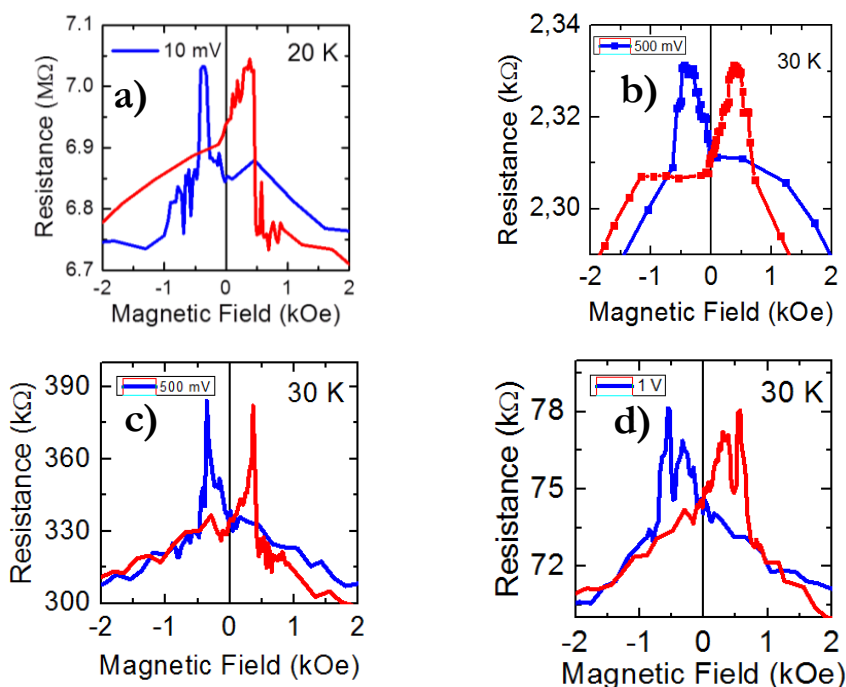


Figura 6.16 – Esquema del filtro de espín en las MTJ de LSMO/GO/Ni. *a*) Configuración de imanaciones de paralelas de las capas de LSMO y Ni (estado de resistencia baja). *b*) Configuración de imanaciones de anti-paralelas de las capas de LSMO y Ni (estado de resistencia alta)

Como la corriente túnel decae exponencialmente con la altura de barrera, los espines *up* aunque son minoritarios tendrán más probabilidad de túnel que serán finalmente analizados por el electrodo medio metálico de LSMO. Como resultado, la corriente túnel es grande (resistencia pequeña) en el estado paralelo. En el estado antiparalelo, es la imanación de la capa de LSMO la que se invierte primero. En esta configuración AP la densidad de estados mayor en el nivel de *Fermi* es la de espín *down*. Por lo tanto, los espines *up* que atraviesan una barrera pequeña no encontrarían prácticamente estados accesibles en el nivel de *Fermi* cuando están analizados por el electrodo de LSMO mientras los espines *down* se enfrentarían a una altura de barrera más grande. Como resultado, la corriente túnel es pequeña (resistencia grande) en el estado AP y por lo tanto el TMR es positivo. Dado que el electrodo que analiza los espines inyectados desde la capa de Ni a través de la cadena de NiO es un medio metal, el TMR en este caso podrá alcanzar valores colosales como así se observan en la *fig. 6.13e*.

Las medidas de TMR tanto positivo como negativo se han observado en diferentes muestras. En la *fig. 6.17* se resumen algunos ejemplos.



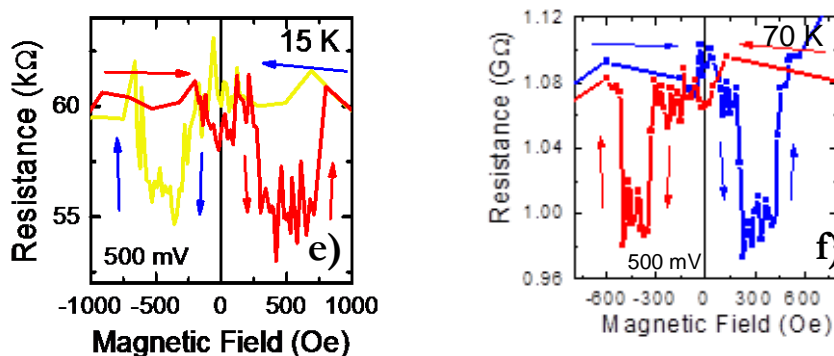


Figura 6.17 – a,b,c,d Algunos ejemplos de RHs positivas y negativas observados en distintas muestras y en diferentes condiciones de temperatura y *bias* aplicado.

Es importante resaltar que se han fabricado uniones túnel con un solo electrodo ferromagnético donde la capa de Ni se ha remplazado por un electrodo no magnético de plata (Ag), se trata de uniones de LSMO/GO/Ag. En estas uniones también se ha observado el fenómeno memristivo como se muestra en la *fig. 6.18*, que es similar al observado en las uniones túnel magnéticas de LSMO/GO/Ni.

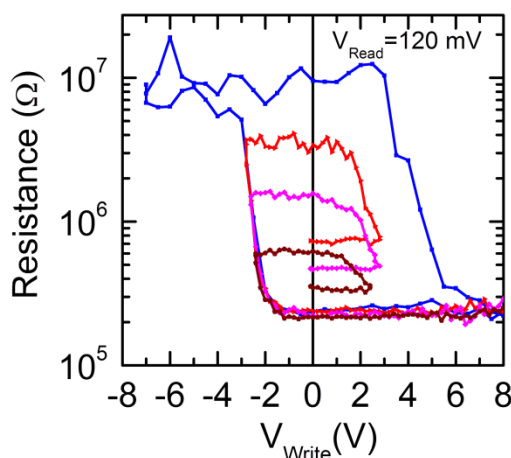


Figura 6.18 – Característica memristiva (RV) de la MTJ de LSMO/GO/Ag medida a voltaje de lectura fijo ($V_{Read}=120$ mV) en función del voltaje de escritura (V_{Write}), a $T=20$ K. La curvas identifican la presencia de un continuo de estados de resistencia, como en el caso de las uniones de LSMO/GO/Ni.

Esto significa que no se requiere la capa metálica y ferromagnética de Ni para la observación del comportamiento memristivo. Sin embargo, las medidas de resistencia frente al campo magnético aplicado han confirmado la ausencia del TMR en estas uniones descartando así la magnetorresistencia anisótropa [24] en nuestras MTJs. Finalmente es importante resaltar brevemente las posibles aplicaciones del efecto spin-memristivo en nuestros dispositivos de LSMO/GO/Ni. Las uniones túnel que presentan a la vez TMR y comportamiento memristivo pueden abrir nuevas rutas hacia futuros dispositivos con nuevas aplicaciones en el almacenamiento de datos. Esto se debe a que el control continuo de los dispositivos espintrónicos por los diferentes estados del memristor podría aumentar en gran medida las densidades de almacenamiento de datos. La discusión detallada sobre los efectos de memoria en materiales complejos se puede encontrar en la referencia [71].

4. Conclusiones

En este capítulo se han mostrados los resultados procedentes de la fabricación y caracterización de una nueva clase de uniones túnel magnéticas híbridas de LSMO/GO/Ni basadas en barreras túnel de óxido de grafeno de grosor inferior a 3 nm. El comportamiento memristivo encontrado se ha utilizado para explorar nuevas funcionalidades en las MTJs como el cambio de signo y la modulación de la intensidad del TMR, hasta valores del 3000% (TMR colosal) en función del continuo de estados de resistencias seleccionables. El efecto memristivo encontrado en esta nueva clase de MTJs se ha explicado en términos de acumulación/eliminación de vacantes de oxígeno en la interfase con el níquel (y el LSMO). La acumulación/eliminación de vacantes de oxígeno, a su vez, genera modificaciones en los estados superficiales del níquel, que finalmente dan lugar a un efecto de filtrado de espín debido a la creación de enlaces Ni-O en la interfase entre el níquel y el GO.

La integración del efecto *espín-memristivo* (memoria no volátil multi-estado) colosal con el bajo voltaje de funcionamiento lectura/escritura, elevada fiabilidad y la escalabilidad de las MTJs diseñadas convierten en esta novedosa clase de uniones en candidatos muy atractivos para futuras aplicaciones en memorias no volátiles multi-estado.

5. Referencias

- [1] T. W. Hickmott, J. Appl. Phys. **33**, 2669 (1962).
- [2] L. Chua, IEEE Trans. Circuit Theory **CT-18**, 507 (1971).
- [3] W. R. Hiatt and T. W. Hickmott, Appl. Phys. Lett. **6**, 106 (1965).
- [4] a. Baikalov, Y. Q. Wang, B. Shen, B. Lorenz, S. Tsui, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, and C. W. Chu, Appl. Phys. Lett. **83**, 957 (2003).
- [5] S. Tsui, a. Baikalov, J. Cmaidalka, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, C. W. Chu, L. Chen, and a. J. Jacobson, Appl. Phys. Lett. **85**, 317 (2004).
- [6] Y. Nian, J. Strozier, N. Wu, X. Chen, and a. Ignatiev, Phys. Rev. Lett. **98**, 146403 (2007).
- [7] R. Dong, W. F. Xiang, D. S. Lee, S. J. Oh, D. J. Seong, S. H. Heo, H. J. Choi, M. J. Kwon, M. Chang, M. Jo, M. Hasan, and H. Hwang, Appl. Phys. Lett. **90**, 88 (2007).
- [8] R. Waser and M. Aono, Nat. Mater. **6**, 833 (2007).
- [9] A. Sawa, Mater. Today **11**, 28 (2008).
- [10] M. K. Yang, J.-W. Park, T. K. Ko, and J.-K. Lee, Appl. Phys. Lett. **95**, 042105 (2009).
- [11] D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, and C. S. Hwang, Nat. Nanotechnol. **5**, 148 (2010).
- [12] C. Moreno, C. Munuera, S. Valencia, F. Kronast, X. Obradors, and C. Ocal, Nano Lett. **10**, 3828 (2010).
- [13] M. J. Rozenberg, I. H. Inoue, and M. J. Sánchez, Phys. Rev. Lett. **92**, 178302 (2004).
- [14] L. P. Ma, J. Liu, and Y. Yang, Appl. Phys. Lett. **80**, 2997 (2002).

- [15] J. Ouyang, C.-W. Chu, C. R. Szmanda, L. Ma, and Y. Yang, *Nat. Mater.* **3**, 918 (2004).
- [16] J. H. a Smits, S. C. J. Meskers, R. a J. Janssen, A. W. Marsman, and D. M. De Leeuw, *Adv. Mater.* **17**, 1169 (2005).
- [17] A. K. Mahapatro, R. Agrawal, and S. Ghosh, *J. Appl. Phys.* **96**, 3583 (2004).
- [18] L. E. Hueso, I. Bergenti, a. Riminucci, Y. Q. Zhan, and V. Dediu, *Adv. Mater.* **19**, 2639 (2007).
- [19] P. T. Lee, T. Y. Chang, and S. Y. Chen, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* **9**, 916 (2008).
- [20] T.-Y. Chang, Y.-W. Cheng, and P.-T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 043309 (2010).
- [21] M. Prezioso, A. Riminucci, I. Bergenti, P. Graziosi, D. Brunel, and V. a Dediu, *Adv. Mater.* **23**, 1371 (2011).
- [22] B. Cho, S. Song, Y. Ji, T. W. Kim, and T. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 2806 (2011).
- [23] M. Prezioso, A. Riminucci, P. Graziosi, I. Bergenti, R. Rakshit, R. Cecchini, A. Vianelli, F. Borgatti, N. Haag, M. Willis, A. J. Drew, W. P. Gillin, and V. a. Dediu, *Adv. Mater.* **25**, 534 (2013).
- [24] M. Grünewald, N. Homonnay, J. Kleinlein, and G. Schmidt, *Phys. Rev. B* **90**, 1 (2014).
- [25] C. L. He, F. Zhuge, X. F. Zhou, M. Li, G. C. Zhou, Y. W. Liu, J. Z. Wang, B. Chen, W. J. Su, Z. P. Liu, Y. H. Wu, P. Cui, and R. W. Li, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 1 (2009).
- [26] H. Y. Jeong, J. Y. Kim, J. W. Kim, J. O. Hwang, J. E. Kim, J. Y. Lee, T. H. Yoon, B. J. Cho, S. O. Kim, R. S. Ruoff, and S. Y. Choi, *Nano Lett.* **10**, 4381 (2010).
- [27] Q. Li, T.-T. Shen, Y.-L. Cao, K. Zhang, S.-S. Yan, Y.-F. Tian, S.-S. Kang, M.-W. Zhao, Y.-Y. Dai, Y.-X. Chen, G.-L. Liu, L.-M. Mei, X.-L. Wang, and P. Grünberg, *Sci. Rep.* **4**, 3835 (2014).

- [28] S. Stankovich, D. a. Dikin, R. D. Piner, K. a. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon N. Y.* **45**, 1558 (2007).
- [29] C. Gómez-Navarro, J. C. Meyer, R. S. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, K. Kern, and U. Kaiser, *Nano Lett.* **10**, 1144 (2010).
- [30] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, *XXX*, 463 (2008).
- [31] D. a Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nature* **448**, 457 (2007).
- [32] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, *Nano Lett.* **8**, 323 (2008).
- [33] G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 270 (2008).
- [34] J. T. Robinson, F. K. Perkins, E. S. Snow, Z. Wei, and P. E. Sheehan, *Nano Lett.* **8**, 3137 (2008).
- [35] Q. He, H. G. Sudibya, Z. Yin, S. Wu, H. Li, F. Boey, W. Huang, P. Chen, and H. Zhang, *4*, 3201 (2010).
- [36] H. Kim, Y. Miura, and C. W. MacOsco, *Chem. Mater.* **22**, 3441 (2010).
- [37] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4477 (1998).
- [38] D. W. Boukhvalov and M. I. Katsnelson, *130*, 10697 (2008).
- [39] C. Gómez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, and K. Kern, *Nano Lett.* **9**, 2206 (2009).
- [40] D. Pacilé, J. C. Meyer, a. Fraile Rodríguez, M. Papagno, C. Gómez-Navarro, R. S. Sundaram, M. Burghard, K. Kern, C. Carbone, and U. Kaiser, *Carbon N. Y.* **49**, 966 (2011).
- [41] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, and A. Zettl, *Adv. Mater.* **22**, 4467 (2010).

- [42] F. Perrozzi, S. Prezioso, M. Donarelli, F. Bisti, P. De Marco, S. Santucci, M. Nardone, E. Treossi, V. Palermo, and L. Ottaviano, *J. Phys. Chem. C* **117**, 620 (2013).
- [43] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
- [44] L. M. Malard, M. a. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rep.* **473**, 51 (2009).
- [45] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 101 (2008).
- [46] M. Hirata, T. Gotou, S. Horiuchi, M. Fujiwara, and M. Ohba, *Carbon N. Y.* **42**, 2929 (2004).
- [47] J. P. Rourke, P. a. Pandey, J. J. Moore, M. Bates, I. a. Kinloch, R. J. Young, and N. R. Wilson, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 3173 (2011).
- [48] M. Bowen, M. Bibes, a. Barthélémy, J. P. Contour, a. Anane, Y. Lemaître, and a. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 233 (2003).
- [49] D. C. Worledge and T. H. Geballe, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 900 (2000).
- [50] M. Julliere, *Phys. Lett. A* **54**, 225 (1975).
- [51] Z. Sefrioui, V. Cros, and a Barthélémy, *Appl. Phys. Lett.* **7** (2006).
- [52] V. Garcia, M. Bibes, a. Barthélémy, M. Bowen, E. Jacquet, J.-P. Contour, and a. Fert, *Phys. Rev. B* **69**, 052403 (2004).
- [53] M.-H. Jo, N. Mathur, N. Todd, and M. Blamire, *Phys. Rev. B* **61**, R14905 (2000).
- [54] T. Obata, T. Manako, Y. Shimakawa, and Y. Kubo, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 290 (1999).
- [55] J. O'Donnell, J. N. Eckstein, and M. S. Rzchowski, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 218 (2000).

- [56] J. S. Noh, T. K. Nath, C. B. Eom, J. Z. Sun, W. Tian, and X. Q. Pan, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 233 (2001).
- [57] S. Zhang, P. Levy, a. Marley, and S. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3744 (1997).
- [58] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- [59] C. Barraud, P. Seneor, R. Mattana, S. Fusil, K. Bouzehouane, C. Deranlot, P. Graziosi, L. Hueso, I. Bergenti, V. Dediu, F. Petroff, and A. Fert, *Nat. Phys.* **6**, 615 (2010).
- [60] J. M. De Teresa, *Science* (80-.). **286**, 507 (1999).
- [61] J. M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor, A. Vaurès, and R. R. P. Ap, 80 (1999).
- [62] D. Jacob, J. Fernández-Rossier, and J. J. Palacios, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **74**, 1 (2006).
- [63] E. Y. Tsymbal, a Sokolov, I. F. Sabirianov, and B. Doudin, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 186602 (2003).
- [64] L. Esaki, P. J. Stiles, and S. von Monlar, *Phys. Rev. Lett* **I**, 852 (1967).
- [65] J. S. Moodera, X. Hao, A. Gibson, and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett* **61**, 637 (1988).
- [66] J. S. Moodera, T. S. Santos, and T. Nagahama, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 165202 (2007).
- [67] T. Nagahama, T. S. Santos, and J. S. Moodera, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 016602 (2007).
- [68] L. Balcells, L. Abad, H. Rojas, A. Perez del Pino, S. Estrade, J. Arbiol, F. Peiro, and B. Martínez, *Small* **4**, 365 (2008).
- [69] L. Abad, B. Martínez, and L. Balcells, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 212502 (2005).
- [70] G. Eda, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. Kim, and M. Chhowalla, *J. Phys. Chem. C* **113**, 15768 (2009).

- [71] P. Taylor, Y. V Pershin, and M. Di Ventra, 37 (n.d.).
- [72] B. Dlubak, M. Martin, R. S. Weatherup, H. Yang, C. Deranlot, R. Blume, R. Schloegl, A. Fert, A. Anane, S. Hofmann, P. Seneor, and J. Robertson, 10930 (2012).
- [73] M.-B. Martin, B. Dlubak, R. S. Weatherup, H. Yang, C. Deranlot, K. Bouzehouane, F. Petroff, A. Anane, S. Hofmann, J. Robertson, A. Fert, and P. Seneor, ACS Nano 7890 (2014).

Efectos de Proximidad en Estructuras Planares de YBCO/LCMO

La superconductividad convencional y el ferromagnetismo son fenómenos incompatibles y antagónicos por cuanto la superconductividad se debe a una interacción atractiva entre electrones de espines opuestos mientras que en el ferromagnetismo hay una tendencia a alinear los espines. La interacción entre ambos órdenes se ha estudiado en términos de una polarización de espín de los electrones (alineamiento paralelo de los espines) inducida por un campo de canje ferromagnético efectivo en el superconductor que causa la ruptura de las parejas de espines en estado de singlete que dan lugar a los pares de *Cooper* en el material superconductor [1]. El efecto del antagonismo del ferromagnetismo sobre la superconductividad convencional se entiende bien por el efecto orbital del campo magnético efectivo (fuerza de *Lorentz*) sobre electrones de momentos opuestos o por el efecto (*Zeeman*) de éste sobre los espines opuestos del estado singlete. Sin embargo, diversos experimentos en los que se ha encontrado un acoplamiento *Josephson* entre los electrodos superconductores separados por un material ferromagnético [2–7], han demostrado la posibilidad de observar una penetración de largo alcance de las correlaciones superconductoras en metales ferromagnéticos con elevada polarización de espín o medio-metálicos (*half metal*). Estas evidencias se consideran una prueba de la existencia de estados triplete de espín en la interfase

superconductor/ferromagnético (S/F) que no se ven afectados por el canje magnético [8]. Hay que hacer notar que estas correlaciones tripletes no violan el Principio de Exclusión de *Pauli* para fermiones que exigen que la función de ondas debe ser antisimétrica bajo una permutación de las coordenadas de los electrones, ya que estos estados son antisimétricos bajo una perturbación de las coordenadas temporales. Son estados impares en frecuencia, es decir, impares bajo permutación de las frecuencias de *Matsubara*. Este efecto es de gran interés tanto desde un punto de vista fundamental como por las potenciales aplicaciones que se pueden derivar en el campo de la espintrónica [9] ya que estos estados de espín paralelo ($S_z = \pm 1$), al no verse afectados por la presencia de campos magnéticos, pueden viajar en un ferromagnético sobre distancias muy largas. Estas correlaciones tripletes son pues el origen de un efecto de proximidad de largo alcance que permite inyectar, sin disipación, supercorrientes polarizadas en espín en un ferromagnético. Es posible entonces, al menos formalmente, utilizar estas supercorrientes en experimentos de transferencia de torque de espín (*spin transfer torque*) para la inversión de la imanación o para el movimiento de paredes de dominio. Si bien estos efectos no han sido observados experimentalmente hasta la fecha utilizando supercorrientes, sería enormemente ventajoso desde el punto de vista energético ya que estos procesos, utilizando materiales no superconductores, requieren corrientes muy elevadas que limitan las aplicaciones y el escalado de los dispositivos. El reto tecnológico es pues el diseño de una espintrónica superconductora que añadiría baja disipación, largo tiempo de vida y coherencia cuántica a la actual espintrónica basada en la utilización de materiales normales (no superconductores).

El interés fundamental y aplicado que abarca el fenómeno de la inyección de “tripletes superconductores” en electrodos ferromagnéticos medio metálicos y que da lugar a la espintrónica superconductora (*superconducting spintronics*) constituye la primera motivación de este último capítulo de tesis [10].

En particular, con el diseño y al desarrollo de nuevas técnicas de micro y nanofabricación de heteroestructuras de óxidos complejos, ha sido posible diseñar una nueva clase de dispositivos para la detección de las correlaciones de tripletes superconductores en heteroestructuras planares basadas en $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (F/S). La configuración y los parámetros geométricos de esta nueva generación de dispositivos juegan un papel crucial tanto en la detección de la superconductividad de largo alcance

inducida en el ferromagnético como en su propagación debido a la posible modulación de la configuración magnética del electrodo ferromagnético introducida por la aplicación de un campo externo.

1. Introducción

La competición entre ferromagnetismo (F) y superconductividad (S), fenómenos cooperativos antagónicos que compiten en escalas de longitud nanométricas, ha sido objeto de interés tanto fundamental, como por las potenciales aplicaciones.

Debido a su naturaleza incompatible, la superconductividad convencional (de singlete) y el orden ferromagnético no coexisten en materiales en volumen (*bulk*). Fue V. L. Ginzburg quien en 1957 formuló por primera vez el problema de la coexistencia de magnetismo y superconductividad [11]. Pocos años después, con el trabajo pionero de Hauser, empezó el estudio experimental de la interacción entre magnetismo y superconductividad [12,13]. Éste observó como una capa metálica magnética depositada sobre una película delgada superconductora suprimía la temperatura de transición mucho más que una capa no magnética. Desde entonces, tanto desde el punto de vista teórico como experimental, ha sido mucho el esfuerzo invertido para tratar de entender, modelar y controlar la naturaleza del fenómeno de coexistencia S/F en sistemas híbridos superconductor-metal no magnético (S/N).

En particular, en la última década y media han aparecido en la literatura interesantes propuestas para el desarrollo de dispositivos espintrónicos basados en los efectos de interfase entre estos materiales. Puede encontrarse un resumen del estado del arte relativo a la espintrónica superconductora en la ref. [10].

Es interesante señalar que, si bien el acoplamiento magnético a través de espaciadores metálicos no magnéticos ha sido estudiado en profundidad tanto desde el punto de vista experimental como teórico, el acoplamiento a través de un óxido complejo ha empezado a ser investigado solo en la última década. En este contexto los óxidos superconductores y magnetorresistivos resultan una alternativa interesante que ha aportado nuevos e importantes ingredientes que pueden ser investigados gracias a la posibilidad de crecer heteroestructuras con bajo desorden interfacial como consecuencia

de una elevada compatibilidad químico-estructural y parámetros de red similares. Es el caso de las heteroestructuras que combinan cupratos superconductores de alta temperatura y manganitas ferromagnéticas de magnetorresistencia colosal.

Además, la corta longitud de coherencia en la dirección c de los cupratos superconductores hace que la superconductividad pueda sobrevivir en capas muy delgadas. Por otra parte, el elevado grado de polarización de las manganitas de magnetorresistencia colosal representa un ingrediente adicional para el efecto de proximidad no convencional en el que los pares de *Cooper* son capaces de penetrar en un material ferromagnético medio metal.

▪ Efecto de Proximidad

El efecto de proximidad, que por lo general se describe como la penetración del condensado superconductor en un metal normal, se encuentra a nivel microscópico como resultado de dos procesos. El primero es el mecanismo de *reflexión de Andreev* [14], a través del cual un electrón normal que incide en la interfase S/N se ve emparejado con un electrón en el interior del S, dejando un hueco (de espín opuesto) en el material N que se propaga en sentido contrario. El segundo proceso es la propagación coherente en el material N del par electrón/hueco resultante [15]. Es este último proceso, representado en *fig. 7.1a*, el responsable de la difusión de las correlaciones superconductoras en el electrodo normal sobre distancias comparables con la longitud característica de penetración ξ_N , que para estructuras S/N de elevada calidad, a baja temperaturas, es del orden de las micras.

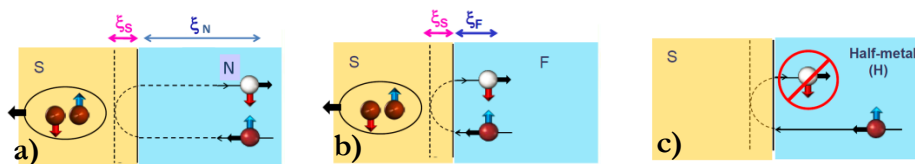


Figura 7.1 – Esquema del proceso de reflexión de *Andreev* convencional que enseña las diferentes longitudes de penetración (ξ) en función del tipo de electrodo puesto en contacto con el superconductor (S). **a)** Unión S/N que presenta una penetración de largo alcance en el metal normal (N); **b)** Caso de una unión S/F en el que la longitud de penetración ξ_F en el metal ferromagnético (F) es de corto alcance. **c)** Unión S/H en la que la penetración en el metal ferromagnético *half-metal* (H) no está permitida. Las longitudes ξ_N , ξ_F y ξ_H representan las distancias en las que se mantiene la coherencia de fase entre el electrón que incide en la interfase y el hueco reflejado. Imagen adaptada de [16].

Por el contrario, si el electrodo puesto en contacto con el superconductor es ferromagnético, el efecto de proximidad convencional se ve considerablemente reducido. Incluso para materiales débilmente ferromagnéticos, la longitud característica de penetración del condensado de pares de *Cooper* ξ_F no alcanza más que unos pocos nanómetros [17] (fig. 7.1b).

Esta importante diferencia resulta de la dependencia de la longitud de coherencia ξ de las correlaciones superconductoras en el material normal. En régimen difusivo ξ puede ser expresada como:

$$\begin{cases} \xi_N = \left(\frac{\hbar D}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \\ \xi_F = \left(\frac{\hbar D}{2E_{ex}} \right)^{1/2} \end{cases} \quad 7.1$$

donde D representa el coeficiente de difusión electrónica, k_B la constante de *Boltzmann*, T la temperatura y E_{ex} la energía de canje del material ferromagnético [15].

En el caso de un sistema S/N, las *formulas* 7.1 muestran que la propagación coherente de los pares de *Cooper* en el material normal está limitada sólo por los mecanismos de desfase habituales y diverge para $T \rightarrow 0$.

Por el contrario, en estructuras de tipo F/S, la fuente principal de limitación de ξ_F viene dada por el canje del ferromagnético.

En el caso extremo de un material ferromagnético medio-metálico (FH), como es el representado por la manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO), debido a la elevada energía de canje $E_{ex} \approx 3$ eV que presenta este tipo de óxido, el valor de la longitud de coherencia es $\xi_F < 1$ nm [18]. Además, la probabilidad de reflexión de *Andreev* en la interfase de sistemas de tipo FH/S se ve totalmente suprimida debido a la elevada polarización de espín ($\approx 100\%$) que caracteriza los electrones de conducción en la manganita, lo que implica una densidad de estados nula en el nivel de *Fermi* para la banda de espines minoritarios, lo que en definitiva impide la penetración de las correlaciones superconductoras (fig. 7.1c). Hay que señalar que en el proceso de reflexión de *Andreev*, que ocurre en el interior del superconductor, el hueco generado debe encontrar, para su propagación, lugar en los estados en la interfase del ferromagnético, lo

que no es posible para estados de espín minoritario si el ferromagnético es un medio metal. Sin embargo, *Keizer* y colaboradores [2], en el año 2006, reportaron por primera vez la posibilidad de establecer una corriente *Josephson* a través de una capa ferromagnética medio metálica de CrO_2 inyectada a partir de electrodos superconductores de NbTiN . El experimento indica que: 1) es posible inducir una supercorriente en un material medio metálico; 2) que esta supercorriente es de largo alcance. Ambas características parecen confirmar la predicción teórica elaborada anteriormente por *Bergeret*, *Volkov* y *Efetov* [8] y que exige una profunda revisión del modelo de reflexión de *Andreev*. Hay que señalar que estos experimentos han sido reproducidos posteriormente en el grupo de *J. Aarts* en *Leiden* [3]. También han aparecido evidencias de efectos de proximidad de largo alcance en estructuras sándwich SFS utilizando multicapas para mezclado de espín [4] o el antiferromagnético helical de *Ho* [5] o incluso barreras de aleaciones de *Heusler* para la generación de tripletes. Todos estos escenarios parecen coincidir en la existencia de un alineamiento no paralelo de los espines en las interfaces ferromagnéticas a ambos lados del superconductor, como se ha discutido teóricamente en [19]. Para poder interpretar el fenómeno de propagación de los tripletes superconductores es necesario reconocer el rol activo que juega la interfase entre el FH y S en la generación y propagación de las correlaciones tripletes que ocurren en la reflexión de *Andreev* no convencional que explica la penetración del condensado superconductor en el FH. Muy brevemente, esta teoría requiere que la interfase tenga lo que se conoce como “actividad de espín” (*spin active interface*) en la que, como consecuencia de procesos de *scattering* con inversión de espín (*spin-flip scattering*) debidos a inhomogeneidades magnéticas en la interfase, se pueden formar pares de Cooper tripletes con espín neto [8]. Se ha propuesto [8] que este concepto incluye un proceso de mezclado de espín (*spin mixing*) en el que se forman estados tripletes de corto alcance con $S_z=0$ seguido de otro de rotación de espín $S_z=\pm 1$ en el que se forma la componente de largo alcance. Recientemente, experimentos de efecto túnel con análisis de energía en bicapas cuprato/manganita con electrodos de baja transparencia indican la existencia de un proceso microscópico de reflexión de *Andreev* de igual espín [13] en el que el hueco retrodispersado tiene la misma orientación de espín que el electrón incidente, dando por tanto lugar en su proceso de interferencia a correlaciones tripletes. Hay que señalar que las correlaciones tripletes pueden producirse en interfaces

magnéticamente homogéneas en las que exista una ruptura de la simetría de inversión debida bien a la estructura cristalina del superconductor o a la ruptura de simetría en la interfase [20,21]. Más recientemente, ha sido posible describir teóricamente la propagación de estas correlaciones en el material normal (utilizando el formalismo cuasiclásico de las ecuaciones de *Usadel*) [22]. La calidad (transparencia) de la interfase FH/S y presencia en su interior de inhomogeneidades magnéticas y del *spin-flip scattering* parecen ser pues la clave para la formación de pares de *Cooper* en configuración de triplete, responsables de la propagación de largo alcance en el FH [23].

Hay que señalar que las evidencias experimentales que sugieren la existencia de tripletes hacen uso de efectos de proximidad de largo alcance en muestras complejas con estructura multicapa. El parámetro experimental que se mide es la evolución de la temperatura crítica al variar el espesor de la capa ferromagnética sin que exista una monitorización de la evolución de su estructura de dominios. Por una parte, el parámetro que se mide es consecuencia, pero no es en sí, el espín de las correlaciones superconductoras, y por otra, no ha sido posible separar el efecto de posibles campos magnéticos (*stray fields*) debidos a la estructura de dominios de los ferromagnéticos que en estas muestras con varias capas puede ser complicada. En esta tesis se ha acometido la realización de muestras planares en geometría no local en las que la superficie del ferromagnético se encuentra expuesta y puede ser evaluada magnéticamente *in situ*. Así mismo la geometría planar permite examinar el efecto de las supercorrientes en la modificación de la estructura de dominios, así como realizar experimentos de *spin transfer torque* directamente sensibles al espín de las correlaciones superconductoras en el ferromagnético.

2. Técnicas de realización de las muestras

La tarea de diseño y realización de dispositivos para la detección de la posible presencia de efectos de proximidad entre el YBCO y el LCMO en estructuras planares constituye un importante desafío tecnológico. Por una parte, como se ha remarcado en más ocasiones a lo largo de esta tesis, la naturaleza de los materiales involucrados en este

tipo de experimentos no permite la realización de patrones litográficos por técnicas de exposición y *lift-off* convencional, como en el caso de los metales convencionales. Esto impone la necesidad de desarrollar técnicas alternativas que permitan la definición de los motivos posteriormente a la deposición de cada uno de los materiales involucrados en el proceso. Por otra parte, el proceso de definición de los patrones de cada uno de los materiales ha de ser compatible con el primer material depositado (manganita) de manera que se preserven todas sus características intrínsecas.

En la realización de las muestras para la detección del efecto de proximidad en estructuras planares de cuprato/manganita hay que tener en cuenta el grado de dificultad adicional introducido por el control de la separación entre los electrodos de YBCO.

Con este propósito, se han diseñado tres estrategias diferentes de fabricación que han permitido la realización de muestras con características geométricas similares. Las diferentes tecnologías de fabricación implementadas se basan en la definición previa de hilos sub-micrométricos de manganita sobre sustrato de STO mediante la técnica del comido en húmedo utilizada para la realización de los hilos de LSMO descrita en el capítulo 4.

2.1 Máscara de Alúmina

La primera estrategia de definición del patrón de YBCO sobre puentes de LCMO se basa en la deposición, a temperatura ambiente, de una capa de alúmina amorfa por encima del sustrato previamente litografiado. Debido a la propiedad de la alúmina amorfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) de no recrystalizar a 900°C [24,25] (temperatura de crecimiento del YBCO) en las zonas del sustrato en las que haya presencia de alúmina se espera que la película delgada de YBCO crezca amorfa mientras que en las zonas descubiertas del sustrato crece de forma epitaxial. Esta técnica en principio permite dar lugar a cualquier tipo de patrón litográfico en el que el cuprato mantenga sus propiedades superconductoras inalteradas, dejando en su exterior un cuprato amorfo, eléctricamente aislante. En base a esta lógica se han diseñado motivos como los mostrados en *fig. 7.2*.

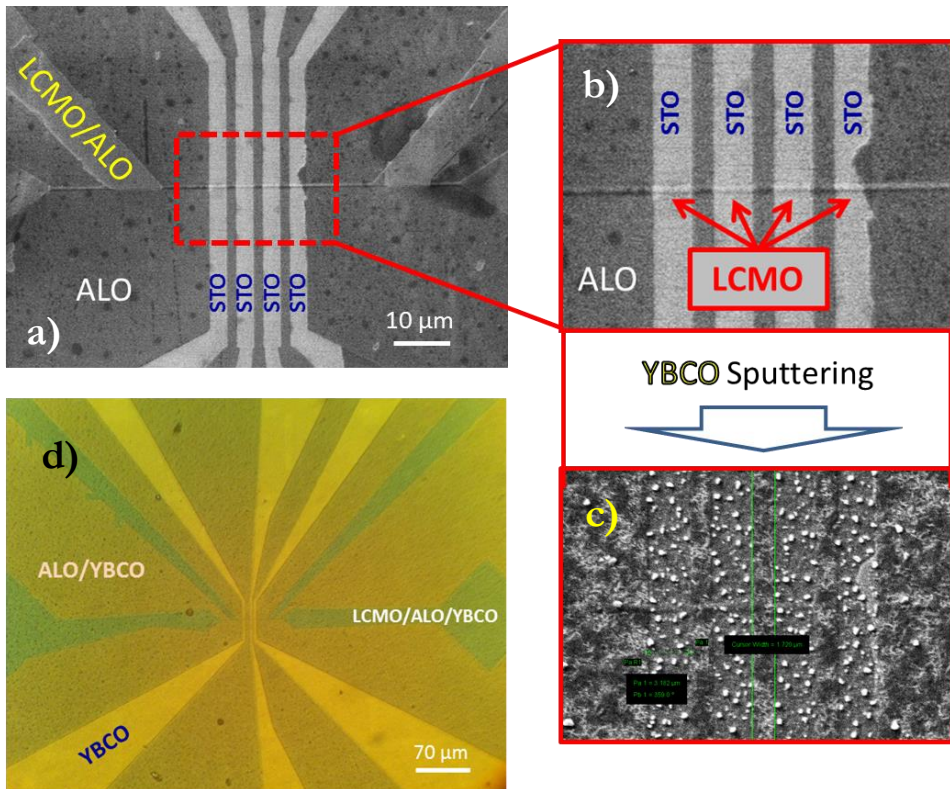


Figura 7.2 – a) Imagen SEM que muestra el patrón de alúmina (ALO) que protege las áreas de STO y LCMO en las que no se requiere el crecimiento del YBCO superconductor. Los “canales” de STO descubiertos son los que definen la geometría de los contactos de YBCO superconductor crecidos posteriormente. **b)** Ampliación de la zona central de (a) en la que se observa el nanopuente de LCMO sobre STO en las zonas libres de ALO. **c)** Imagen SEM de la misma muestra visible en (b) tomada después del crecimiento de la película de YBCO de 40 nm. La separación entre los contactos de YBCO cristalino (superconductor) es de 1.5 μm mientras que la anchura de cada uno de ellos es de 3.2 μm. **d)** Imagen óptica de una muestra similar a la de (a-c) después del crecimiento de la lámina de YBCO.

El detalle de la fabricación prevé que el sustrato, en el que previamente se ha definido un patrón de una o más réplicas de hilos de LCMO, se someta a un proceso de litografía electrónica basado en uso de la resina negativa *ma-N2403*. Con esta etapa litográfica se pretende proteger con resina las áreas del sustrato en las que posteriormente se quiere crecer YBCO cristalino. Esto es posible debido a que el proceso de litografía electrónica es seguido por una deposición mediante *sputtering* a temperatura ambiente de ~70 nm de alúmina. Ultimada la deposición, la resina es eliminada en ultrasonidos en un baño de acetona durante un tiempo variable entre 15 min y una hora. Este proceso de *liftoff* es el punto crítico del proceso ya que la resina endurecida dificulta la penetración

de la acetona, impidiendo una correcta disolución de la misma. En un ~10% de los casos el *liftoff* resulta imposible de llevar a cabo mientras que en el resto es necesario frotar repetidamente la superficie con un bastoncillo de algodón, manteniendo la muestra en un baño de acetona. Una vez finalizado el proceso de eliminación de la resina, se procede con la deposición de 40-60 nm de YBCO. Finalmente se somete la muestra a un proceso de evaporación de plata aplicando una máscara mecánica y se contacta el dispositivo a medir mediante microsoldadura.

2.2 Comido Húmedo (*Wet-Etching*)

Una alternativa a la estrategia de la máscara de alúmina es representada por la definición del patrón de YBCO mediante un comido húmedo. La técnica diseñada consiste en la deposición de una película delgada de YBCO, típicamente de 40-60 nm de espesor, sobre un sustrato de STO que contiene los hilos de LCMO previamente fabricados. Después del crecimiento del cuprato se procede con una litografía electrónica, utilizando la resina *ma-N2403* (180 nm de grosor). En *fig. 7.3* se muestran los patrones realizados. Posteriormente al proceso de revelado, se procede con un comido húmedo en HCl diluido al ~0.1% (véase el *capítulo 2*). El resultado es un comido del YBCO altamente anisótropo que da lugar a bordes muy bien definidos del cuprato, como el mostrado por las medidas de AFM en *fig. 7.4*. Las medidas de magnetotransporte en función de la temperatura del puente de LCMO (no mostradas) confirman la completa compatibilidad del proceso desarrollado ya que todas las propiedades de la manganita quedan inalteradas por el proceso de ataque del YBCO.

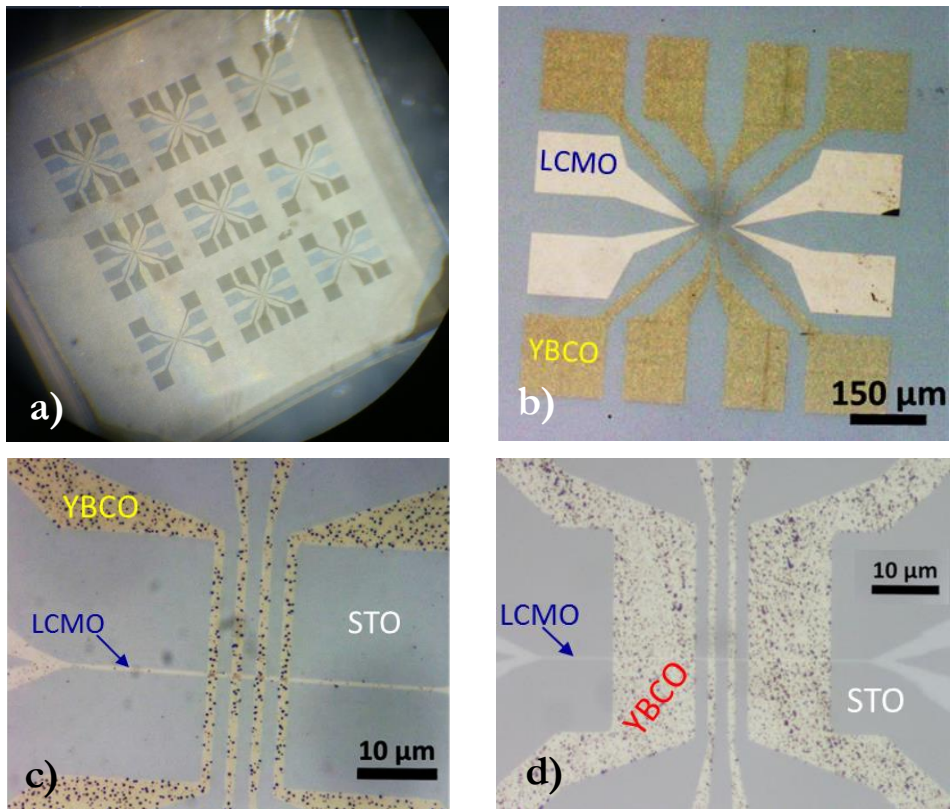


Figura 7.3 – Imágenes ópticas de una muestra de LCMO/YBCO fabricada por comido húmedo. **a)** Imagen de baja magnificación que muestra el aspecto de un sustrato de STO en el que se han realizado nueve dispositivos de LCMO/YBCO. **b,c,d)** Diferentes tipologías de dispositivos contenidos en sustrato (a). La separación entre las barras de YBCO es de aproximadamente 2 μm.

La mayor limitación de esta técnica es la excesiva separación de las barras transversales de YBCO, que con frecuencia supera el 1.5 μm. Esto se debe principalmente a dos factores limitantes:

- Después del crecimiento, el YBCO presenta una topografía irregular dada por la presencia de aglomerados o precipitados cuyo diámetro es de algunas centenas de nanómetros. Esto representa un claro obstáculo para el proceso de definición de las barras de YBCO por litografía electrónica siempre y cuando se necesite una separación de las mismas que sea inferior o del orden del tamaño de los mismos precipitados, como es el caso del experimento objeto de este capítulo.

▪ El proceso de comido húmedo desarrollado, aunque demuestre un importante grado de anisotropía (fig. 7.4), intrínsecamente da lugar a un comido lateral variable entre varias decenas hasta algunas centenas de nanómetros. Este “comido extra”, no deseado, es función del tiempo de ataque, de la concentración de la solución acida y de su temperatura, del grosor de la película de YBCO a atacar.

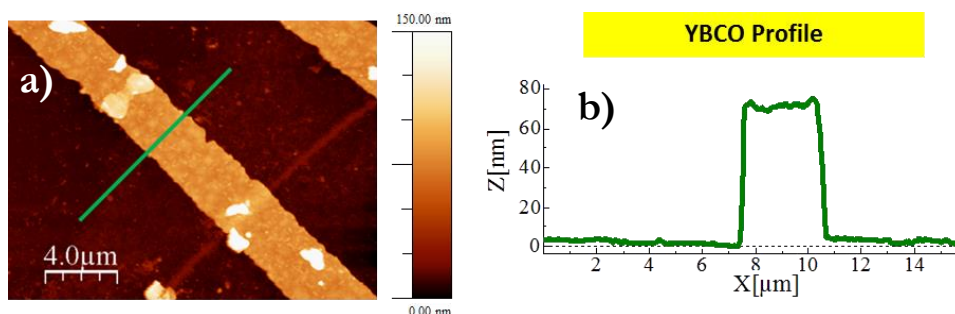


Figura 7.4 – *a)* Imagen AFM de un micropuente de YBCO. *b)* Perfil del puente de YBCO correspondiente a la línea verde en (a).

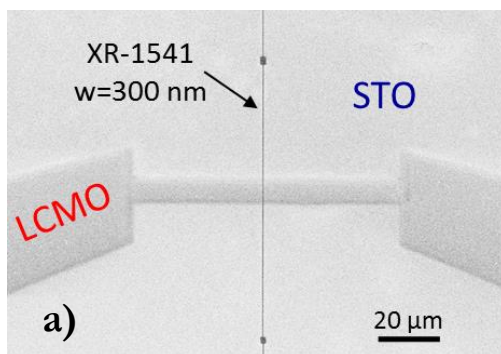
A pesar de los inconvenientes detallados, los dispositivos realizados con esta técnica presentan una elevada simetría (tanto geométrica como eléctrica) y reproducibilidad que permite excluir a priori cualquier contribución extrínseca dada por la presencia de otros materiales eventualmente presentes en el sistema como en el caso de la tecnología basada en la máscara de alúmina o de la resina inorgánica (HSQ) ilustrada a continuación.

2.3 Máscara de HSQ

La última de las tres técnicas de definición de patrones de YBCO diseñadas a lo largo del trabajo de tesis involucra el uso de una resina electrónica inorgánica de alta resolución HSQ. El objetivo de esta nueva estrategia de fabricación es superar las limitaciones impuestas por las primeras dos técnicas que, por razones distintas, se ven afectadas principalmente por el tamaño de los precipitados presentes en la superficie del YBCO. La idea es la de aprovechar algunas características intrínsecas de la resina de litografía electrónica XR1541, que representa una de las siglas con las que se comercializa el HSQ (*silsesquioxano de hidrógeno*) [26,27]. El HSQ es una resina

inorgánica muy conocida por su elevada resolución litográfica ($\sim 5\text{nm}$) [28]. Además, siendo este compuesto, posteriormente a la fase de exposición a los electrones, suficientemente similar al SiO_2 puro, el HSQ resulta ser mecánicamente, térmicamente y químicamente muy robusto, por lo tanto es utilizado para procesos de ataque físicos y químicos de motivos incluso de tamaño muy reducido. Debido a sus peculiares características de adhesión sobre el sustrato que imposibilita su eliminación posteriormente al proceso de litografía, en general esta resina se suele depositar por encima de una capa delgada de PMMA ($\sim 50\text{ nm}$) convencional para facilitar su completa eliminación [29].

Aprovechando las propiedades de resolución elevada, buena adhesión al sustrato, estabilidad térmica, escasa reactividad química y carácter de aislante eléctrico, ha sido posible diseñar una estrategia de definición de las barras transversales de YBCO sobre puentes de manganita cuya separación sea lo más pequeña posible, teóricamente en el límite de resolución del sistema *EBL-sustrato-HSQ*. Los pasos para alcanzar este objetivo son: deposición 150 nm de resina *XR1541* (véase la *tabla 3.2*, *capítulo 3*) sobre sustratos de STO con puentes de LCMO previamente definidos; litografía (y revelado) de hilos transversales de anchura variable entre $\sim 300\text{ nm}$ y $1\text{ }\mu\text{m}$ y longitud de varias decenas de micras (*fig. 7.5a*); deposición de YBCO ($40\text{-}60\text{ nm}$); litografía óptica y ataque húmedo con HCl ($0.1\text{ }\%$) para la definición de las pistas de YBCO con sus *pads* utilizadas para contactar el dispositivo (*fig. 7.5c*); microsoldadura.



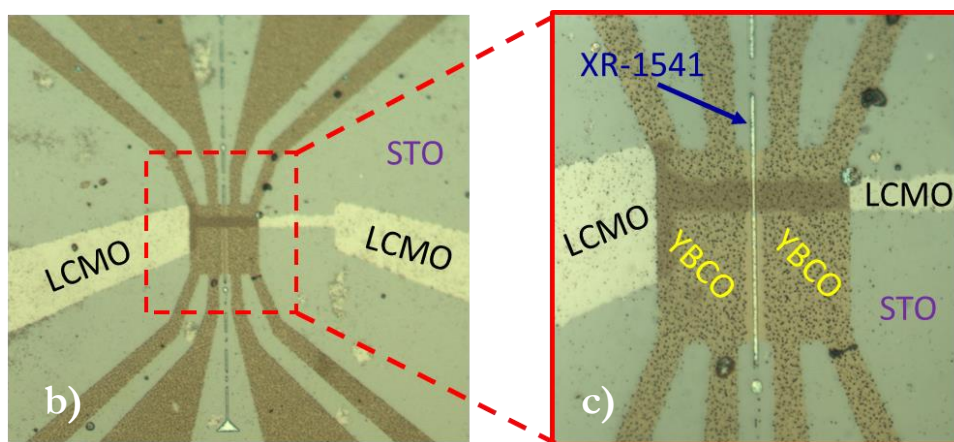


Figura 7.5 – Muestra de LCMO/YBCO fabricada con la técnica de la máscara de HSQ. *a)* Imagen SEM en la que es visible un microhilo de LCMO sobre STO atravesado por un nanohilo de XR-1540 (HSQ) de 300 nm de anchura. *b)* Imagen óptica de un dispositivo de LCMO/YBCO como resultado final del proceso de fabricación. *c)* Ampliación de la imagen (b) en la que es posible observar la presencia y la continuidad del nanohilo de XR1540 que separa los contactos de YBCO.

3. Resultados Experimentales

En este párrafo se muestran los resultados más relevantes procedentes de las medidas de las diferentes tipologías de dispositivos realizados.

3.1 Máscara de Alúmina

Los dispositivos realizados utilizando la máscara de alúmina amorfa (a-ALO) se han medido en dos configuraciones de cuatro puntas distintas. En la primera configuración, la más utilizada, se ha inyectado corriente por dos contactos adyacentes de YBCO y se ha medido el voltaje en la barra de manganita (*fig. 7.6a*). En la segunda, se ha inyectado corriente por dos contactos adyacentes de YBCO y medido el voltaje en las mismas barras de YBCO, pero en los contactos opuestos (*fig. 7.6b*). Con la primera configuración se asegura la eliminación de todas las resistencias de contacto, incluso la de la interfase entre el YBCO y el LCMO. Con el segundo *setup* las resistencias de contactos quedan excluidas, pero no la de la intercara YBCO/LCMO.

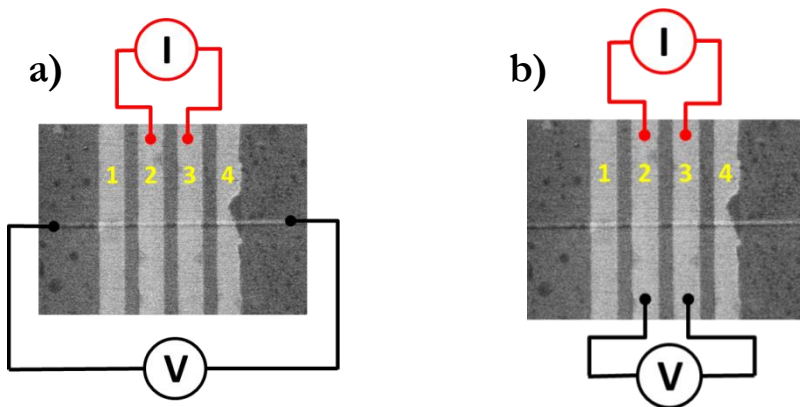


Figura 7.6 – Esquema de las configuraciones de medida de cuatro puntas utilizadas para la caracterización de los dispositivos. *a)* Configuración en la que se inyecta corriente por dos contactos adyacentes (1-2, 2-3, 3-4) de YBCO y se mide el voltaje en los contactos de manganita. *b)* Configuración que prevé la inyección de la corriente por dos contactos adyacentes y la medición de voltaje a través de los mismos conectando el voltímetro en lado opuesto.

Medidas preliminares de la resistencia en función de la temperatura en configuración *Van der Pau* de YBCO depositado sobre de sustratos STO/a-ALO(70 nm) (cuyos grosores de alúmina y de cuprato reflejan los que se ha utilizado para la realización de los dispositivos finales de la *fig. 7.2*), muestran un comportamiento aislante del YBCO en función de la temperatura, que exhibe una resistencia que pasa de 2-3 k Ω a 300 K a unos M Ω a 15 K. Esto en principio aseguraría la no interferencia en la medida del YBCO superconductor crecido sobre STO, del YBCO no superconductor crecido sobre alúmina.

A lo largo de este trabajo de tesis se han fabricado y medido alrededor de 15 muestras (con 1-3 uniones por muestra) de YBCO/LCMO basadas en máscaras de alúmina. El comportamiento en función de la temperatura de la mayoría de estos dispositivos muestra una dependencia en función de la temperatura con elevado grado de no reproducibilidad y de ruido. En varias ocasiones se ha detectado una RT metálica, sin evidencias de transiciones superconductoras, aislantes en otras ocasiones, y en ambos casos sin comportamientos de interés relacionados con la posible presencia de efectos de proximidad en el sistema estudiado. En algunas uniones se ha encontrado una transición superconductor, pero sin evidencias de efecto *Josephson* y que por lo tanto se han relacionado con la posible presencia de cortocircuitos debidos a la presencia de caminos

de YBCO superconductor que interconecta las múltiples barras de YBCO paralelas (fig. 7.2c). Esta posibilidad se atribuye al paso del proceso de fabricación que prevé la realización químico/mecánica del *liftoff* del a-ALO (Capítulo 3, párrafo 2.3.6), realizado utilizando un palillo de algodón en un baño de acetona pura. Este paso es necesario para la eliminación completa de la alúmina para liberar las pistas de STO en las que posteriormente el YBCO crecerá cristalino. Sin embargo, a pesar de la necesidad de poner en práctica el proceso descrito para lograr la completa eliminación del a-ALO, se especula que este paso introduce un factor aleatorio en el proceso que puede dar lugar a la eliminación parcial de la alúmina que separa las porciones de STO, generando “caminos” de STO descubierto que al crecer YBCO se convierten en cortocircuitos no deseados.

Entre los dispositivos fabricados se ha encontrado una serie que exhibe propiedades de elevado interés y que podrían estar relacionadas con el efecto de proximidad de largo alcance que se pretende investigar con este tipo de experimento. Esta serie está formada por tres uniones definidas por las porciones de LCMO que separan cada pareja de contactos de YBCO. Si se considera la unión *J-1*, esta sería la formada por la pareja de contactos de corriente de YBCO n.1-2 (fig. 7.6) así como la *J-2* estaría formada por los YBCO n. 2-3 y la *J-3* por los YBCO n. 3-4. La unión más explorada y que ha proporcionado mejores resultados, que se resumen a continuación, ha sido la *J-2* si bien se midió una respuesta cualitativamente similar en las otras dos.

▪ *Características RT*

La grafica en fig. 7.7a muestra la característica resistencia-temperatura (RT) de la unión *J-2*. La curva RT medida a corriente constante (10 μ A) exhibe un comportamiento metálico prácticamente en todo el rango de temperaturas medido. En correspondencia de la temperatura de transición superconductora del YBCO, que en este dispositivo es de 85 K, se observa una caída de la resistencia a 1/5 con respecto al valor en el *onset* de la transición.

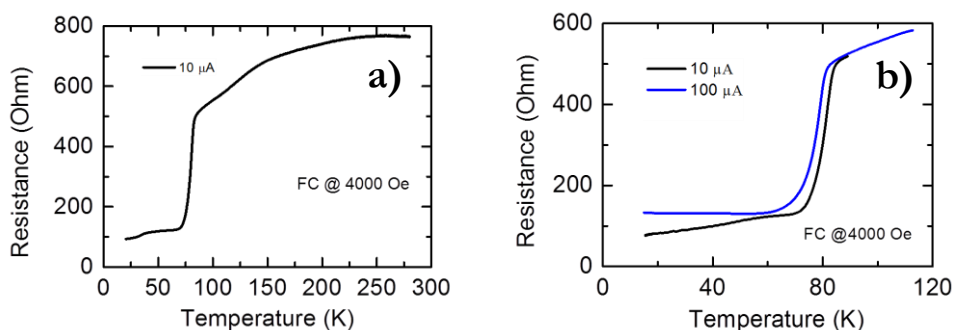
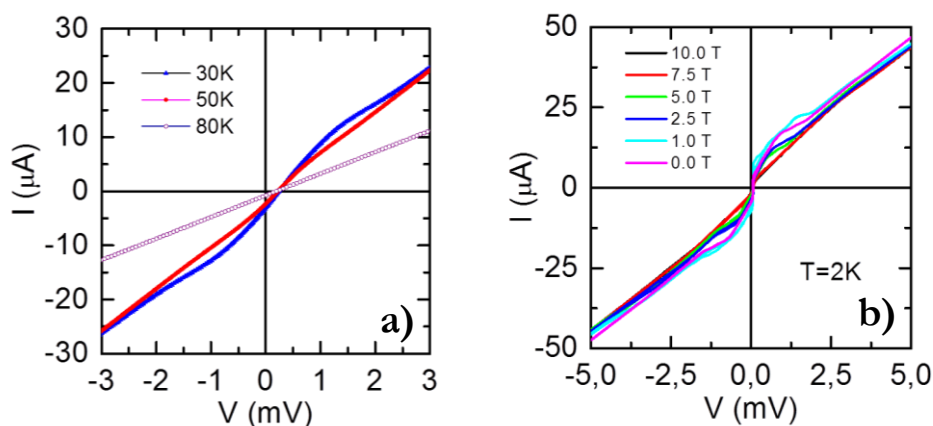


Figura 7.7 – Características RT de la unión J-2 realizadas enfriando con un campo magnético de 4 kOe (*field cooled*). **a)** RT medida a $I=10\ \mu\text{A}$. **b)** Comparación entre las RT a $10\ \mu\text{A}$ (en negro) y $100\ \mu\text{A}$ (en azul).

Medidas en función de la corriente de la RT muestran un comportamiento no lineal entre 15 y 80K (*fig. 7.7b*). En particular, en este rango de temperaturas se observa un comportamiento metálico para la curva de baja corriente ($10\ \mu\text{A}$) y un comportamiento aislante para la de alta corriente ($100\ \mu\text{A}$).

▪ Características IV y R_D -I

Para completar la caracterización eléctrica del dispositivo en el rango de temperaturas $T < 80\ \text{K}$, donde el YBCO se encuentra en el estado superconductor, se ha procedido a la adquisición sistemática de las características corriente-tensión IV, en función de la temperatura y del campo magnético.



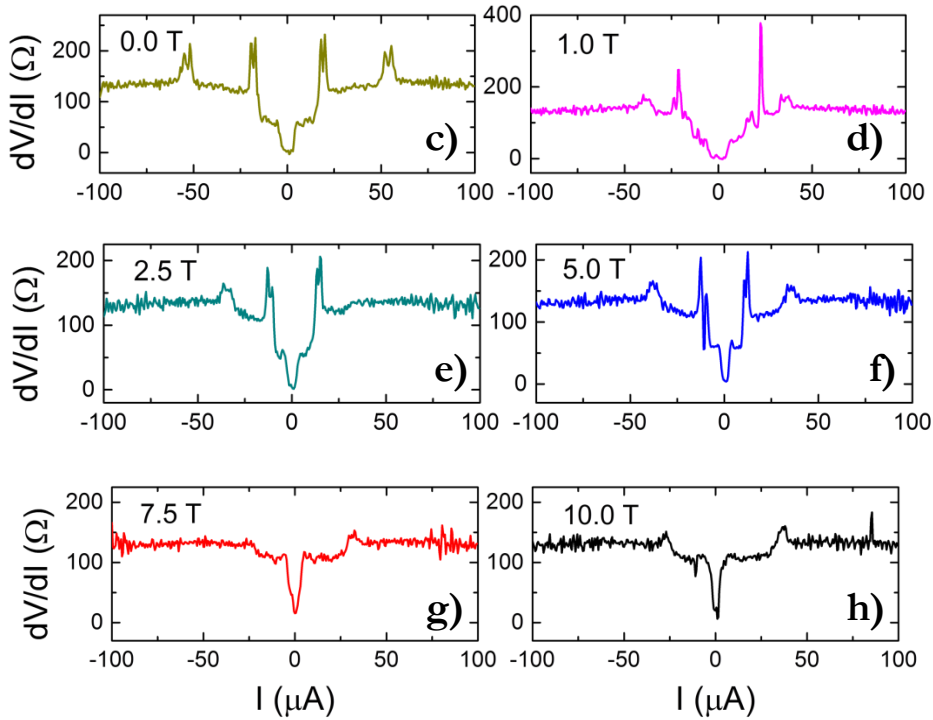


Figura 7.8 – Medidas de transporte de la unión J-2. **a)** Características IV en función de la temperatura en las que se observa la atenuación y el desvanecimiento de la no linealidad al aumentar la temperatura. **b)** Curvas IV en función del campo magnético aplicado paralelamente al hilo de LCMO. **d-h)** Curvas de R_D -I calculadas a partir de las IV (b). Todas las características R_D -I muestran evidencias de efecto *Josephson*.

Las IV (fig. 7.8a,b) sugieren la presencia de efecto *Josephson* en la unión S/FH/S medida. En las fig. 7.8c-h se representan las resistencias diferenciales ($R_D = \frac{dV}{dI}$) frente a corriente (I) en función del campo magnético aplicado paralelamente al puente de manganita en el plano de la muestra. Las R_D frente a I demuestran que el efecto *Josephson* sobrevive para campos magnéticos aplicados en el plano superiores a 10T. Esto constituye una fuerte evidencia de efecto *Josephson* debido a correlaciones tripletes buscado en este experimento. Nótese así mismo que la corriente crítica en campo cero (remanencia del imán) es menor que en un campo aplicado de 1T, lo que indica que el efecto de proximidad se ve debilitado como consecuencia de la estructura de dominios del ferromagnético.

▪ **Características IV y R_D -I de muy baja temperatura**

Con el objetivo de resolver la significativa estructura compleja observada en las curvas IV y R_D -I hasta bajas temperaturas (45 mK) se ha medido la muestra en el laboratorio de superconductividad del Prof. *Francesco Giazotto* del *National Enterprise for nano-Technology and nano-Science* (NEST – *Scuola Normale Superiore di Pisa*) en Italia. El sistema de medida se basa en un refrigerador de dilución modelo *Triton* de *Oxford Instruments* basado en una mezcla de ^3He - ^4He , que permita alcanzar temperaturas de hasta 20 mK y campos magnéticos perpendiculares al plano de la muestra de hasta 4 kOe. Una vez colocada la muestra en contacto térmico con el dedo frío del criostato, se han conectados sus terminales a una fuente de corriente (DC) y a un sistema de amplificación con filtros de señal. El sistema de medición está controlado por un programa *Labview*, a través de un ordenador. Las medidas IV realizadas un año después de la fabricación de las uniones confirman la presencia de efecto *Josephson*. En particular, las curvas correspondientes a la unión *J-2*, medidas con el nuevo *setup* experimental de muy baja temperatura, muestran unas estructuras extremadamente complejas, visibles en la *fig. 7.9*, y una corriente crítica mejor definida con respecto a las medidas de 2 K sin campo aplicado (*fig. 7.8b*).

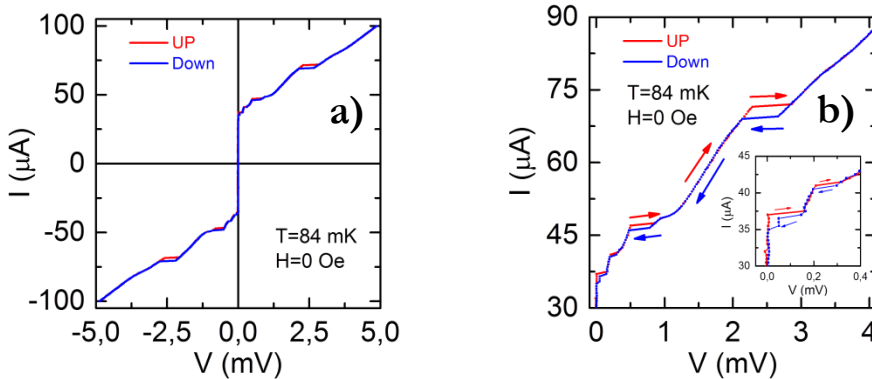


Figura 7.9 – Característica IV de la unión *J-2* medidas a 84 mK, sin campo magnético aplicado. *a*) IV medida desde -5 a +5 mV (curva roja *UP*) y desde +5 a -5 mV (curva azul *DOWN*). *b*) Detalle de la IV visible en (a) en el que se aprecia la histéresis de las curvas *UP* y *DOWN*. Recuadro en (b): ampliación de la gráfica (a) que permite observar las histéresis poco visibles en (a) y (b).

Las estructuras complejas e histéricas de las IV se reflejan directamente en las curva R_D -I, como se puede observar en un ejemplo típico mostrado en *fig.7.10*.

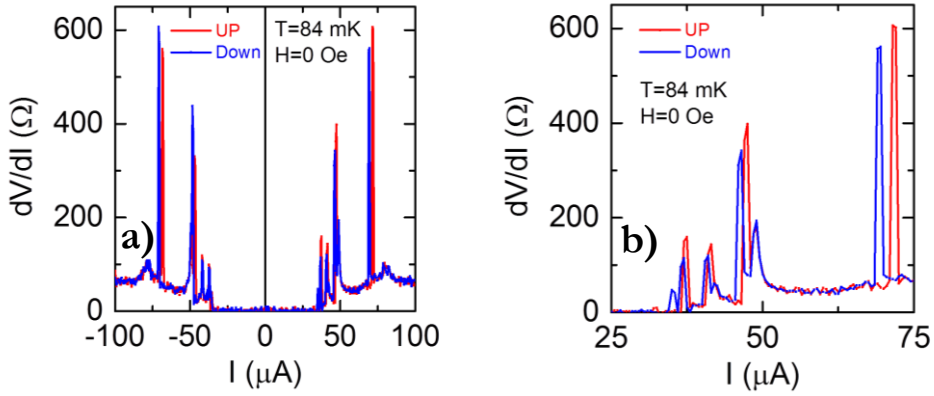
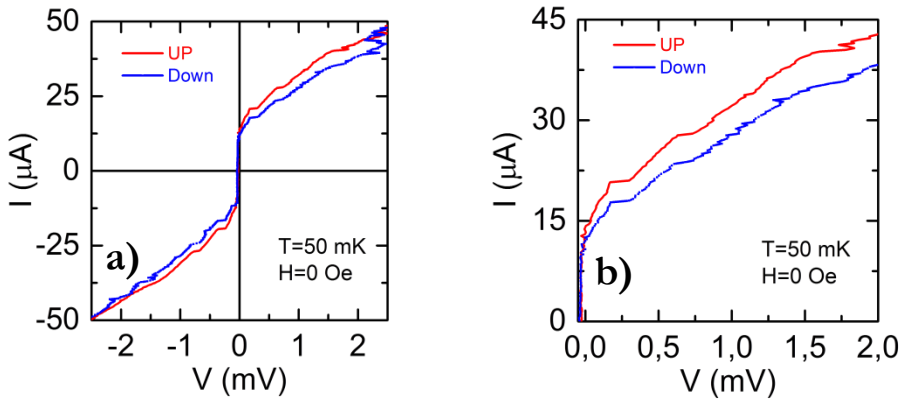


Figura 7.10 – *a*) Características de resistencia diferencial frente a corriente de la unión J -2 calculada a partir de la IV medida a 84 mK, sin campo magnético aplicado. *b*) Detalle de la IV visible en (a) en el que se aprecia la histéresis de los picos entre las curvas UP y DOWN.

Aunque con algunas diferencias, se ha observado la presencia de una corriente crítica incluso en las restantes dos uniones (J -1 y J -3), que forman parte de la misma muestra de la unión J -2 (*fig. 7.11*).



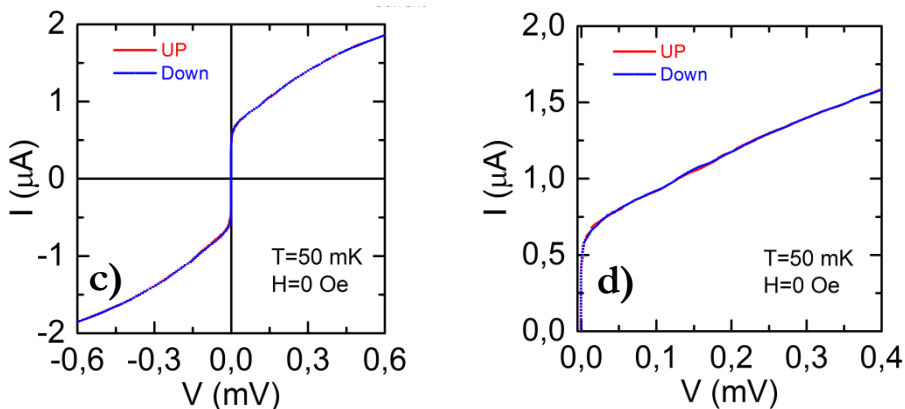


Figura 7.11 – Curvas IV de las uniones $J-1(a,c)$ y $J-3(b,d)$ medidas a 50 mK, sin campo magnético aplicado. Las gráficas (b,d) son ampliaciones respectivamente de las IV en (a) y (b).

Análogamente a la unión $J-2$, la $J-1$ presenta unas características IV (fig. 7.11a,b) con unas estructuras complejas compuestas por diferentes saltos, una histéresis en las curvas medidas barriendo el voltaje hacia arriba y hacia abajo y corriente crítica a campo cero del mismo orden de magnitud ($I_c \approx 15 \mu\text{A}$). Como en caso de las anteriores uniones, observando la IV de fig. 7.11cd, también la unión $J-3$ exhibe una corriente crítica, pero en este caso resulta ser inferior a $1 \mu\text{A}$. No obstante, aunque ésta no presente rasgos evidentes de histéresis, parece exhibir un principio de estructura discreta en la IV, como se observa en la fig. 7.12.

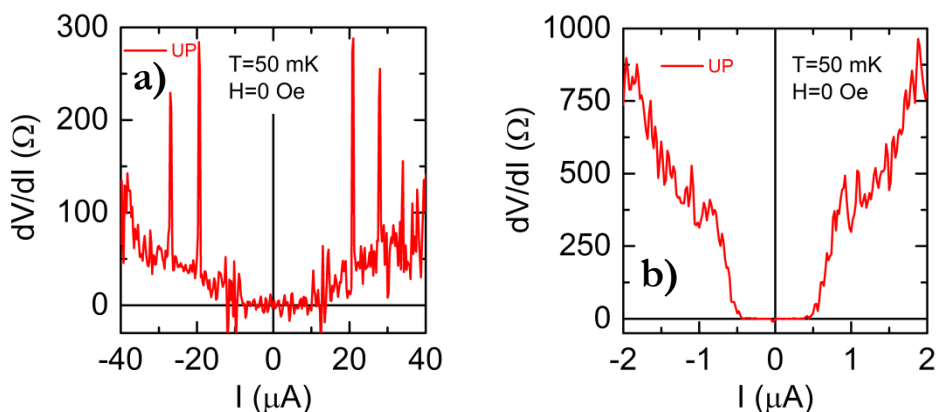


Figura 7.12 – Curvas de resistencia diferencial calculadas a partir de las IV (UP) medidas a 50 mK de las uniones $J-1$ (a) y $J-3$ (b).

▪ **Dependencia de las IV y R_D -I en función del campo H fuera del plano**

Para completar el proceso de caracterización de las IV de la unión J -2 se ha procedido con la adquisición sistemática un nuevo *set* de IV en función del campo magnético aplicado perpendicularmente al plano de la muestra. Como es posible ver en *fig. 7.11*, contrariamente a lo observado con la aplicación del campo magnético en el plano de la muestra (*fig. 7.8*), las IV muestran una fuerte dependencia con el campo magnético aplicado fuera del plano (*out-of-plane*).

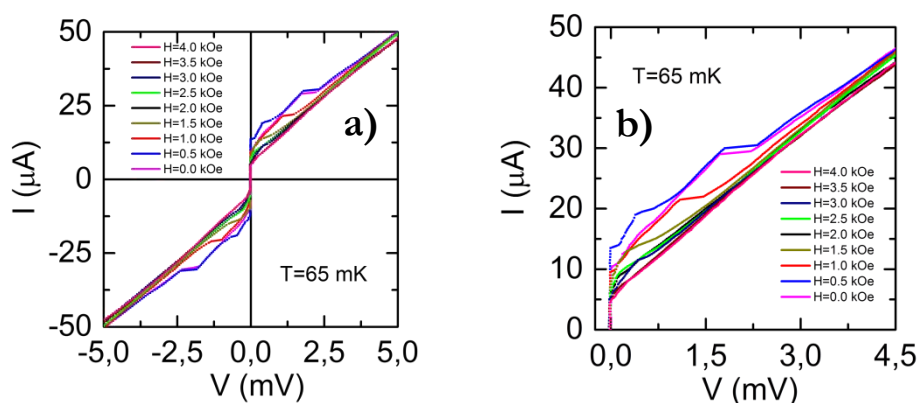


Figura 7.13 – Curvas IV de la unión J -2 medidas a 65 mK en función del campo magnético aplicado perpendicularmente al plano de la muestra. **a)** IVs desde 0 hasta 4 kOe. **b)** Ampliación del cuadrante positivo de (a) en el que se aprecia la dependencia de la estructura compleja de cada IV en función del campo magnético.

Es importante resaltar algunos aspectos de las evidencias experimentales: 1) Comparando la *fig. 7.13b* con la *fig. 7.9*, es evidente que las IV a campo $H=0$ no coinciden. La unión, por lo tanto, entre las medidas IV sin campo y con campo magnético aplicado ha sufrido algún tipo de cambio que ha alterado sus características originarias, de resistencia y de corriente crítica. 2) Una vez más, como se puede observar en las IV de la *fig. 7.13b*, la corriente crítica I_C a bajos campos H aplicados resulta ser mayor que $I_C(H=0)$, lo que sugiere que la estructura de dominios degrada la corriente crítica. Finalmente la I_C disminuye de forma no monótona con el campo H , lo que puede resultar como un posible patrón de *Fraunhofer*; característica típica de las uniones *Josephson* [30]. Esta posibilidad se ha explorado efectuando una serie de medidas IV en

función del campo magnético (de 0 a 4 KOe) con un paso de 80 Oe, y cuyo resultado se muestra en *fig. 7.14*.

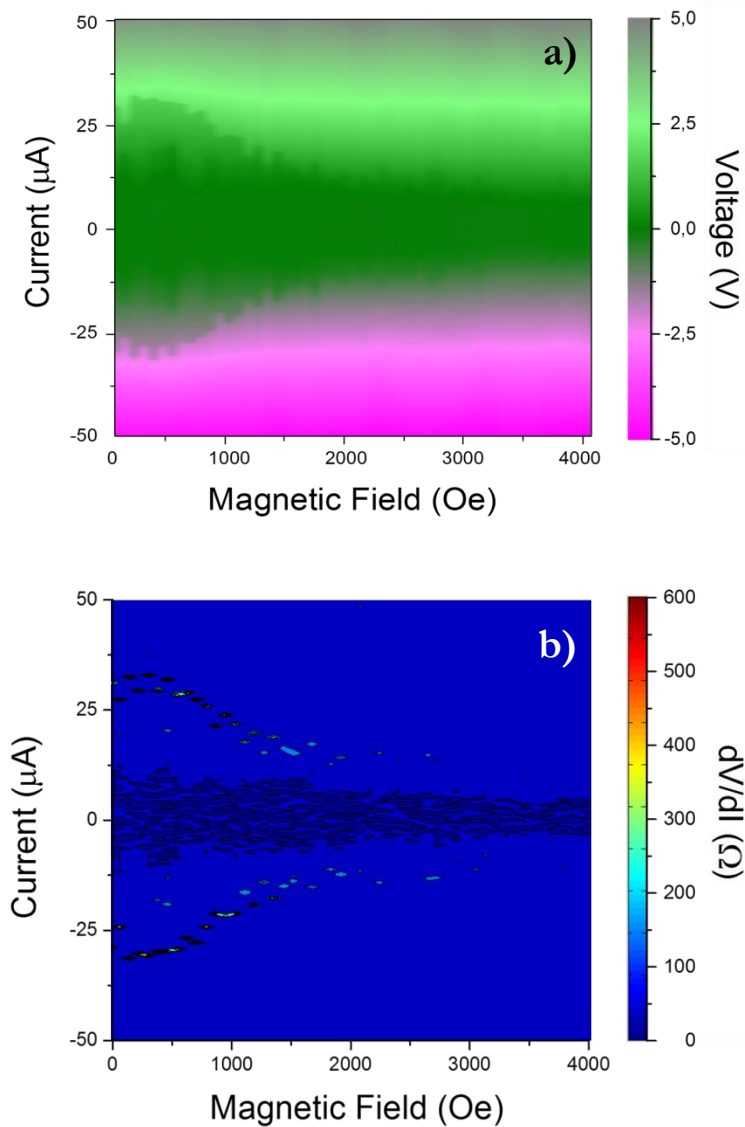


Figura 7.14 – a) Contour-Plot que muestra la dependencia de las IV de la unión J-2 en función del campo magnético aplicado. Se observa un incremento de la corriente crítica que presenta un máximo en ~200 Oe, que finalmente decae, sin anularse, hasta un campo máximo aplicado 4 kOe. **b)** Contour-Plot de las resistencias diferenciales, calculadas a partir de las IV (a), que muestran de forma más visual el decaimiento no monótono de la corriente crítica en función del campo magnético aplicado.

Cabe señalar que una vez terminada la primera secuencia de medidas en función del campo magnético externo la unión ha mostrado un nuevo cambio de estado irreversible caracterizado por un aumento de la corriente crítica a campo $H=0$ que parece ser independiente de los ciclos de imanación y desimanación aplicados para intentar recuperar el estado previamente caracterizado de la unión. Además, en este segundo cambio de estado, las IV medidas después del primer *set* de IV en función del campo H han exhibido sistemáticamente una anomalía de origen no bien definido (posible corriente de fuga/resistencia en serie) que se manifiesta como una pendiente añadida en la zona de la IV de valores $I < I_C$ (fig. 7.15).

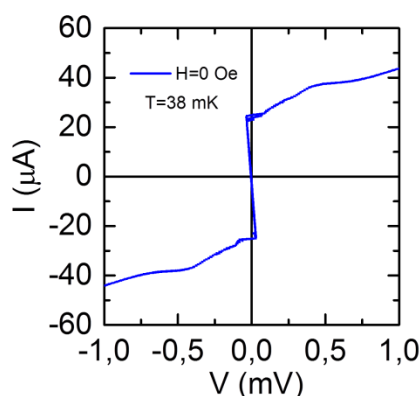


Figura 7.15 – Característica IV de la unión J-2 medida a campo $H=0$ y $T=38$ mK después del barrido en campo magnético hasta 4 kOe. La IV muestra una corriente crítica reducida con respecto a las IV medidas antes de aplicar el campo H .

Ninguno de los intentos de recuperación de un estado funcional de la muestra ha resultado ser exitoso (variación de la temperatura, aplicación de ciclos de imanación/desimanación controlada del nanohilo de LCMO).

▪ *Muestras similares*

Además de las uniones presentadas, en las que se ha encontrado una clara evidencia de corriente crítica y de efecto *Josephson*, también se ha analizado el comportamiento de dos uniones que pertenecen a una muestra similar a la anterior (mismos grosores de a-ALO, YBCO y LCMO), cuya geometría presenta como única

diferencia, la ausencia de una barra de YBCO. De esta forma son dos las uniones presentes en este tipo de muestra, que presentan una separación entre las barras de YBCO de $\sim 1.5 \mu\text{m}$ (unión $J-a$) y $\sim 5 \mu\text{m}$ (unión $J-b$). La imagen de microscopía óptica es visible en [fig. 7.16](#) y el esquema en [fig. 7.6a](#) muestra la configuración de cuatro puntas utilizada para las medidas de transporte.

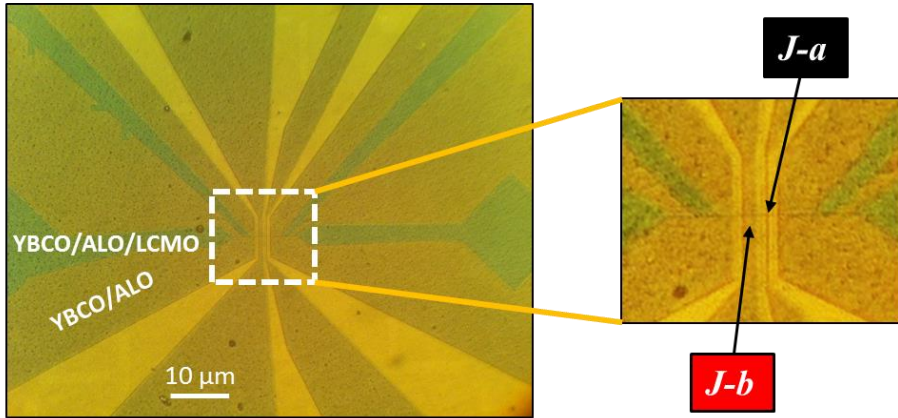


Figura 7.16 – a) Imagen de microscopía óptica de las uniones $J-a$ y $J-b$. En el detalle a la derecha es visible la asimetría de en la separación entre los electrodos de YBCO.

Las medidas de transporte de la unión $J-a$ exhiben un comportamiento metálico en función de la temperatura y una transición superconductora para $T \approx 79 \text{ K}$ ([fig. 7.17](#)).

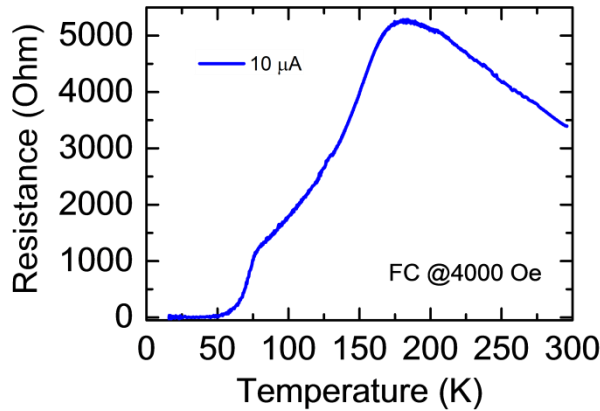


Figura 7.17 – Característica RT, medida a $I=10 \mu\text{A}$, de la unión $J-a$ medida enfriando con un campo magnético de 4 kOe (*field cooled*), paralelo al puente de LCMO.

Las curvas IV de baja temperatura ($T < T_c$), medidas en ambas uniones (J -a y J -b) han mostrado comportamientos no lineales típicos del estado superconductor y una forma característica atribuibles al efecto *Josephson* (fig. 7.18).

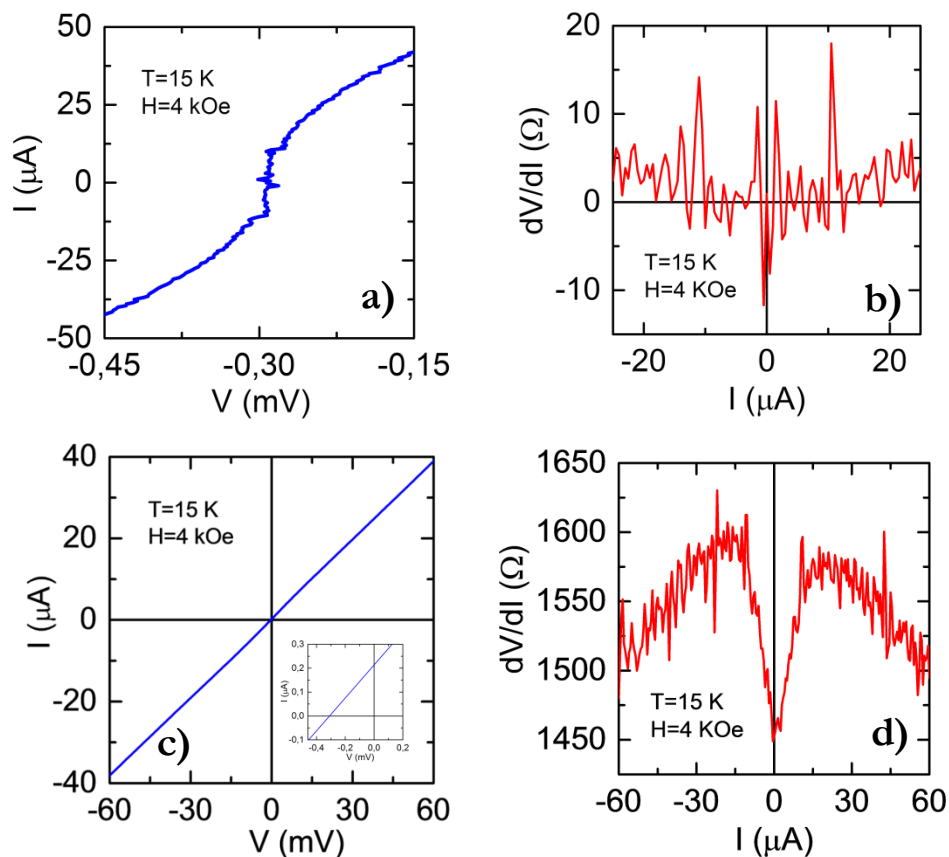


Figura 7.18 – Características IV de las uniones J -a (a) y J -b (c) medida a campo $H=4\text{ kOe}$ y $T=15\text{ K}$. b,c) Curvas de resistencia diferencial calculadas a partir de la IV en (a) y (c). Recuadro en (c): particular de la IV (c) en el que es visible el *offset* de la característica medida.

En los ejemplos de IV y resistencias diferenciales mostrados en la fig. 7.17, se observan unos desplazamientos en voltaje, desde el origen (*offsets*) de -0.28 mV y -0.3 mV. Esta anomalía se atribuye a la presencia de corrientes de fuga en la muestra, cuyo origen no ha sido identificado con exactitud. A pesar de los *offsets*, es interesante notar la presencia de un *gap* superconductor incluso en la unión J -b y cuya separación entre los electrodos de YBCO es de aproximadamente de 5 μm .

3.2 Comido Húmedo (Wet-Etching) y Mascara de HSQ

La dificultad objetiva en la obtención de resultados reproducibles mediante el uso de la técnica de fabricación basada en mascarar litografiadas de alúmina ha motivado el desarrollo de protocolos de fabricación alternativos basados en: 1) comido húmedo; 2) máscaras de HSQ.

A continuación, se presentan (y se comparan) los resultados procedentes de las muestras fabricadas con ambas tecnologías.

▪ *Características RT*

Como en el caso de las medidas de resistencia en función de la temperatura analizadas anteriormente, las RT correspondientes a las muestras procesadas acorde a los métodos de fabricación alternativos a la máscara de alúmina se han medido en configuración de cuatro puntas. El enfriamiento de las muestras se ha realizado bajo la aplicación de un campo magnético constante de 4 kOe. El campo aplicado favorece la completa imanación del puente de manganita a baja temperatura. Esta configuración magnética en principio juega un papel crucial en previsión de la posible inyección de pares de *Cooper* en estado de triplete en la manganita ferromagnética.

Antes de caracterizar las uniones híbridas planares de YBCO/LCMO se han efectuado algunas comprobaciones previas sobre los contactos de YBCO depositado y litografiado en proximidad del puente de LCMO. Para ello se han medido las RT del YBCO. En la *fig. 7.19a,b* se representan los esquemas de las configuraciones de medida utilizadas y las RT correspondientes a cada tipo de muestra.

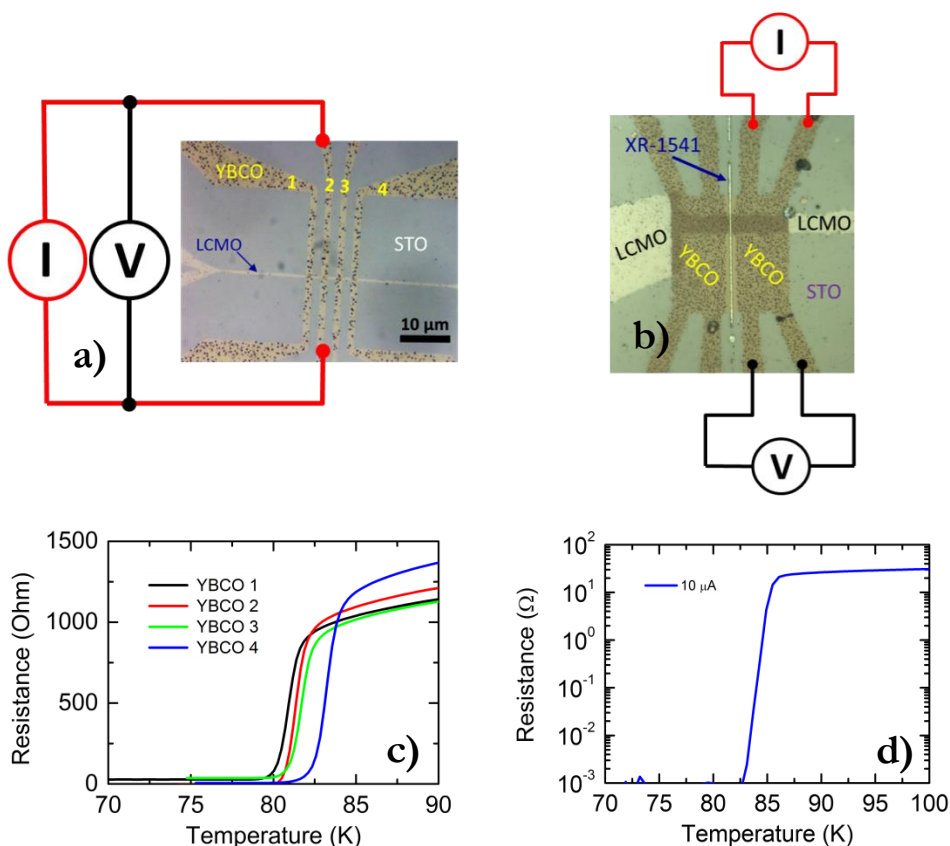


Figura 7.19 –a) Configuración de medida de dos puntas para la caracterización de las muestras fabricadas por comido húmedo. b) Configuración de medida de cuatro puntas para la caracterización de las muestras fabricadas con la técnica de la máscara de HSQ. c) Curvas RT de las barras de YBCO (anchura: 2.5 μm , grosor: 60 nm) definidas por comido húmedo (imagen en (a)). d) Característica RT de la porción de YBCO (grosor: 40 nm) mostrada en la imagen en (b), en una muestra fabricada con técnica de la máscara de HSQ.

Las curvas RT indican que el YBCO en proximidad del puente de LCMO preserva sus propiedades superconductoras. Esto confirma que los protocolos de fabricación desarrollados son compatibles con el sistema cuprato/manganita. En el caso del comido húmedo la T_C observada en las RT de las barras micrométricas varía entre 82 y 85 K (fig. 7.19c) mientras que en el caso de las muestras procesadas con la técnica de la máscara de HSQ la T_C visible en fig. 7.19d es de 86 K (grosor del YBCO de 40 nm). Este valor alcanza los 90-91 K para grosores de YBCO superiores a 55-60 nm.

Una vez comprobada la integridad de las propiedades superconductoras del YBCO se ha procedido con la caracterización del dispositivo híbrido de LCMO/YBCO. En la *fig. 7.20* se muestran algunas de las RT más representativas para cada una de las tecnologías de fabricación adoptadas. La forma de las RT observadas es propia de la manganita de LCMO [31]. Este resultado es esperado cuando se pueden excluir corrientes de fuga u otros efectos espureos en la muestra. De hecho, la configuración de medida en cuatro puntas utilizada, inyectando corriente por dos electrodos de YBCO adyacentes y midiendo tensión en los extremos del puente de manganita, permite excluir las resistencias de contacto de las barras de YBCO y de la interfase YBCO/LCMO.

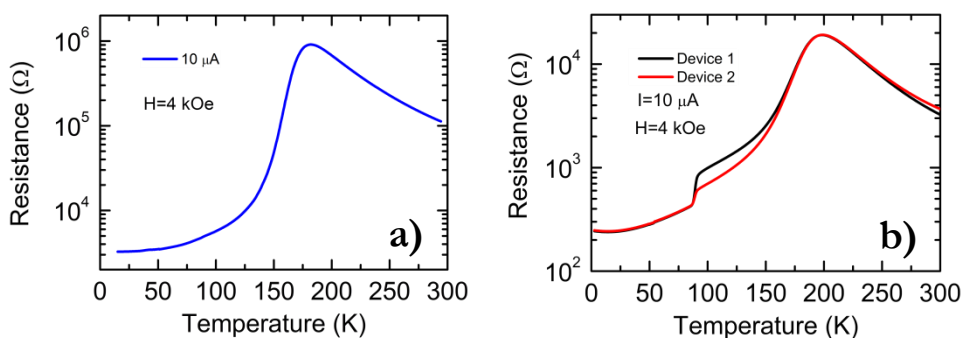


Figura 7.20 – *a*) Característica RT que muestra una transición metal-aislante típica de la manganita de LCMO de un dispositivo representativo realizado por comido húmedo (anchura del puente de LCMO: 700nm, separación entre los electrodos de YBCO: ~ 2 μm). *b*) Curvas RT de dos dispositivos representativos realizados con la técnica de la máscara de HSQ (anchura de los puentes de LCMO: 700 nm, grosor del YBCO: 60 nm, separación entre los electrodos de YBCO: ~ 300 nm). Desde 300 hasta 90 K las RT exhiben un comportamiento típico del LCMO mientras que, en correspondencia de la T_C del YBCO, estas presentan una transición abrupta hacia resistencias más bajas.

Por debajo de la T_C del superconductor, sin embargo, las cosas podrían ser distintas. Si la distancia entre los electrodos de YBCO es suficientemente pequeña, podría observarse una transición en la RT inducida por efectos de formación y penetración del condensado superconductor (pares de *Cooper* en estado de triplete) en el ferromagnético.

En un total de diez dispositivos medidos, procedentes de tres muestras distintas fabricadas por comido húmedo, no se ha observado ninguna desviación apreciable con respecto a la curva de resistencia típica de la manganita de LCMO (*fig. 7.20a*).

En dos de los cuatro dispositivos totales medidos en dos muestras diferentes, aparte de observar una transición metal-aislante del LCMO, se ha detectado una

transición abrupta en correspondencia de la temperatura crítica del cuprato superconductor ($T_c=90$ K). Las resistencias de ambos dispositivos medidos han mostrado una caída del 50% en el *device 1* (fig. 7.20b, curva negra) y del 25% en el *device 2* (fig. 7.20b, curva roja).

▪ Características IV de baja temperatura

Las propiedades de transporte a baja temperatura ($T<90$ K) han sido investigadas también por medio de las características IV, medidas en configuración de cuatro contactos, en función de la temperatura. La totalidad de los dispositivos, independientemente de la técnica de fabricación utilizada (comido húmedo y máscara de HSQ) han mostrado IV lineales. En la fig. 7.21 son visibles dos IV medidas a 15 K. La aplicación del campo magnético externo da lugar solo a una pequeña variación de la pendiente de la IV (efecto magnetorresistivo del LCMO) que no afecta a su forma de manera apreciable.

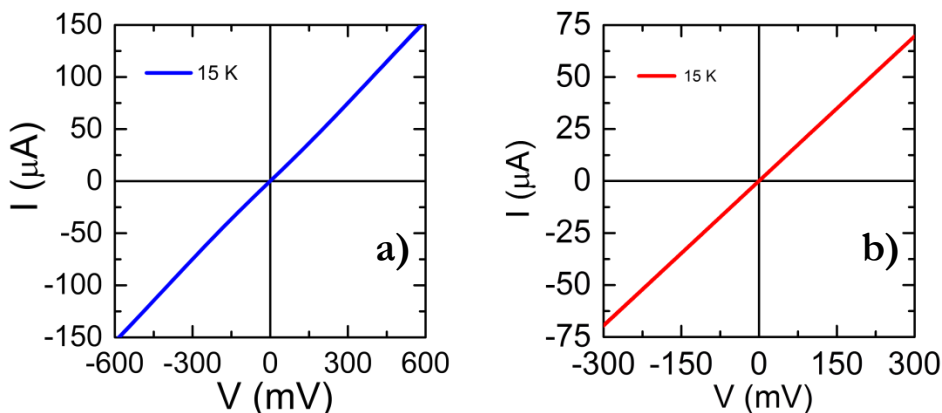


Figura 7.21 – Ejemplo representativo de características IV medidas a 15 K en dispositivos fabricados por: *a*) comido húmedo; *b*) máscara de HSQ. Ambas curvas exhiben un comportamiento de tipo lineal.

El comportamiento observado en las IV y RT sugiere la ausencia del efecto *Josephson* en los dispositivos fabricados por comido húmedo. De la misma manera, se descarta la presencia de efecto *Josephson* incluso en los dispositivos basados en HSQ. Sin embargo, esta última clase de muestras exhibe una dependencia de la resistencia con

la temperatura que por debajo de los 100 K resulta ser muy similar a la RT de las muestras en las que se ha encontrado efecto *Josephson* (fabricada con la técnica de la máscara de alúmina).

3.3 Muestras de Control

Para establecer el grado de fiabilidad de las distintas técnicas de fabricación se han fabricado muestras de control que respetan los mismos criterios geométricos, sin la presencia del nanopuente de LCMO. Esta estrategia ha permitido descartar la posible fuga de corriente entre los electrodos de YBCO en la totalidad de las muestras de control fabricadas con las técnicas de comido húmedo y de la máscara de HSQ. Las resistencias medidas son superiores a los 10 GΩ. En dos de las cuatro muestras de control basadas en alúmina (grosor de YBCO: 40 nm), se ha medido un comportamiento aislante en la RT. Sin embargo, en las dos restantes se ha medido una transición superconductora que, sin embargo, no ha presentado rasgos de efecto *Josephson*. La superconductividad observada es atribuible, por lo tanto, a la presencia de caminos en la alúmina, generados durante el proceso *liftoff*, que dan lugar a cortocircuitos entre las barras de YBCO.

4. Discusión

En base a los resultados de las medidas de transporte es posible afirmar que en las muestras fabricadas con la técnica del comido húmedo la distancia mínima entre los electrodos de YBCO obtenible ($\sim 2 \mu\text{m}$) no es suficiente para detectar la posible presencia de una corriente superconductora de espines en estado de triplete.

En el caso de las muestras fabricadas mediante barreras físicas de HSQ ha sido posible reducir el *gap* entre los electrodos de YBCO hasta 300 nm, un orden de magnitud inferior con respecto a la separación alcanzada con el comido húmedo. Las RT muestran un principio de transición superconductora en correspondencia con la T_C de los electrodos de YBCO que podría atribuirse a una “proximización” parcial del LCMO muy cerca de las interfases con el YBCO. No obstante, las IV no presentan ningún rasgo

característico propio de la propagación del condensado superconductor a través del ferromagnético (efecto *Josephson*).

A lo largo del desarrollo del experimento, tres dispositivos de una muestra realizada con la máscara de alúmina han mostrado características típicas de un acoplamiento *Josephson* entre los electrodos superconductores que podría constituir la prueba de la existencia de la penetración de largo alcance de las correlaciones superconductoras en la manganita ferromagnéticos. La evidencia del efecto *Josephson* en al menos una de las dos uniones medidas en una muestra distinta, parecen corroborar la hipótesis de que esta supercorriente sea realmente un efecto de proximidad del LCMO ferromagnético medio metálico. Sin embargo, a pesar del esfuerzo invertido para la fabricación (utilizando la misma técnica) de un total de 15 muestras (cada una con 1-3 uniones), no ha sido posible observar nuevamente las corrientes *Josephson*. El *rate* de éxito del experimento con las máscaras de a-ALO es bajo, de aproximadamente un 5%, lo que sugiere la importancia de la interfase en el efecto de proximidad.

Este razonamiento puede extenderse también a las muestras de fabricadas por comido húmedo y máscaras de HSQ, en las que no se puede excluir que durante la fase de crecimiento del YBCO (a 900°C) la presencia del HSQ de lugar a algún tipo de contaminación del material depositado, o desorden estructural que modifique las propiedades de la interfase.

5. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado una nueva clase de dispositivos planares basados en heteroestructuras epitaxiales de cuprato superconductor/ferromagnético *half-metal* (YBCO/LCMO). Se han diseñado y desarrollado tres técnicas diferentes de fabricación con el objetivo de investigar la posible inducción y propagación en el interior del ferromagnético de una supercorriente de largo alcance polarizada en espín. La geometría de dispositivos cuenta con la presencia de un puente submicrométrico de LCMO sobre el que se fabrican dos o más electrodos transversales de YBCO, separados por una distancia variable entre 300 nm y 2 μ m. Las tecnologías desarrolladas preservan

inalteradas todas las propiedades intrínsecas de los óxidos complejos involucrados en el proceso de fabricación.

En las muestras definidas por mascarar de alúmina, cuya separación mínima nominal es de $1.3\ \mu\text{m}$, se ha detectado la presencia de una corriente crítica en las IV caracterizadas por la presencia de efecto *Josephson*, que persiste hasta valores de campo magnético aplicados en el plano de más de 10 T. Se ha reproducido este resultado en tres uniones fabricadas sobre la misma muestra. Asimismo, se ha encontrado que la corriente crítica disminuye en campo cero (remanencia) en el que el hilo puede encontrarse en un estado de dominios (esto es cierto particularmente cuando el campo se aplica perpendicularmente al hilo de LCMO). Este fenómeno puede constituir una evidencia experimental directa de la existencia de supercorrientes polarizadas en espín (tripletes) en un ferromagnético. Sin embargo, la imposibilidad de reproducir el experimento en un número suficiente de muestras por las limitaciones de la técnica de fabricación no permite concluir con mayor profundidad sobre el origen del fenómeno observado.

Se han fabricado muestras con técnicas basadas en el comido húmedo, cuya separación mínima entre las barras de YBCO es de $2\ \mu\text{m}$, y no se ha detectado ningún efecto atribuible a fenómenos de inyección de supercorrientes de largo alcance en el ferromagnético.

Asimismo, en los dispositivos realizados utilizando una barrera litografiada de HSQ, cuya separación mínima entre los YBCO es de 300 nm, se ha detectado un principio (onset) de transición superconductora en la RT en correspondencia con la T_C del cuprato. Sin embargo, el comportamiento lineal de las IV medidas descarta la posible presencia de efecto *Josephson* y de otras pruebas de la existencia de una supercorriente en el ferromagnético.

6. Referencias

- [1] A. I. Buzdin, Rev. Mod. Phys. **77**, 935 (2005).
- [2] R. S. Keizer, S. T. B. Goennenwein, T. M. Klapwijk, G. Miao, G. Xiao, and a Gupta, Nature **439**, 825 (2006).
- [3] M. S. Anwar, F. Czeschka, M. Hesselberth, M. Porcu, and J. Aarts, 2 (2010).

- [4] T. S. Khaire, M. A. Khasawneh, W. P. Pratt, and N. O. Birge, **137002**, 2 (2010).
- [5] J. W. a. Robinson, J. D. S. Witt, and M. G. Blamire, Science (80-.). **329**, 59 (2010).
- [6] D. Sprungmann, K. Westerholt, H. Zabel, M. Weides, and H. Kohlstedt, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **82**, 1 (2010).
- [7] K. Senapati, M. G. Blamire, and Z. H. Barber, Nat. Mater. **10**, 849 (2011).
- [8] F. S. Bergeret, A. F. Volkov, and K. B. Efetov, Rev. Mod. Phys. **77**, 1321 (2005).
- [9] M. Eschrig, Phys. Today **64**, 43 (2011).
- [10] J. Linder and J. W. a Robinson, Nat. Phys. **11**, (2015).
- [11] V.L. Ginzburg, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 31, 202, 1956 [Sov. Phys. JETP 4, 153, 1957] (n.d.).
- [12] J. J. Hauser, H. C. Theuerer, and N. R. Werthamer, Phys. Rev. **136**, (1964).
- [13] J. J. Hauser, Phys. Rev. **142**, (1966).
- [14] A. F. Andreev, Sov. Phys. JETP **24**, 1019 (1964).
- [15] T. M. Klapwijk, J. Supercond. **17**, 593 (2004).
- [16] J. E. Villegas, Lect. - ISOE 2013 (2013).
- [17] C. Cirillo, S. L. Prischepa, M. Salvato, C. Attanasio, M. Hesselberth, and J. Aarts, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **72**, 1 (2005).
- [18] J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnár, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
- [19] M. Houzet and a. I. Buzdin, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **76**, 1 (2007).
- [20] L. P. Gor'kov and E. I. Rashba, Phys. Rev. Lett. **87**, 037004 (2001).
- [21] G. Annunziata, D. Manske, and J. Linder, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **86**, 1 (2012).
- [22] F. S. Bergeret and I. V. Tokatly, Phys. Rev. B **89**, 134517 (2014).

- [23] A. Buzdin, Rev. Mod. Phys. **77**, 935 (2005).
- [24] X. Leng, J. Garcia-Barriocanal, J. Kinney, B. Yang, Y. Lee, and a M. Goldman, J. Phys. Conf. Ser. **449**, 012009 (2013).
- [25] C. W. Schneider, S. Thiel, G. Hammerl, C. Richter, and J. Mannhart, 2006 (2006).
- [26] H. Namatsu, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. **16**, 69 (1998).
- [27] H. Namatsu, T. Yamaguchi, M. Nagase, K. Yamazaki, and K. Kurihara, Microelectron. Eng. **41-42**, 331 (1998).
- [28] a. E. Grigorescu, M. C. van der Krogt, C. W. Hagen, and P. Kruit, Microelectron. Eng. **84**, 822 (2007).
- [29] H. Yang, A. Jin, Q. Luo, J. Li, C. Gu, and Z. Cui, Microelectron. Eng. **85**, 814 (2008).
- [30] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* (McGraw-Hill, 1975).
- [31] P. Schiffer, a. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).

Conclusiones

El trabajado presentado ha consistido en el estudio de micro y nano heteroestructuras basadas en óxidos complejos como manganitas ferromagnéticas magnetorresistencia colosal y cuprato superconductor de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. El desarrollo de nuevas técnicas de fabricación, capaces de preservar totalmente la integridad de las propiedades de los materiales utilizados, ha proporcionado la oportunidad de explorar exitosamente algunos aspectos de la física de este tipo de heteroestructuras en escalas del orden de las longitudes características de los sistemas físicos estudiados. Esto ha permitido el diseño y la realización *ad-hoc* de distintas clases de dispositivos, que finalmente ha dado lugar a la observación de fenomenologías de interés donde el rol de las interfases constituye el pilar fundamental para su origen e interpretación.

Los sistemas investigados pertenecen a dos categorías diferentes:

- 1) Micro y nanoestructuras híbridas material orgánico/óxido-complejo, planares y perpendiculares, basadas en grafeno/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$;
- 2) Heteroestructuras epitaxiales submicrométricas basadas en YBCO/manganitas.

Los principales resultados encontrados se resumen a continuación.

▪ **Nanoestructuras Planares de LSMO/FLG**

La optimización específica del proceso de nanofabricación del LSMO ha dado lugar a la posibilidad de mantener inalteradas las propiedades del LSMO en forma de nanopuente. Por otra parte, el dominio de la técnica de exfoliación mecánica y transferencia del *few-layer-graphene* (FLG) ha permitido la realización de nanodispositivos planares de LSMO/FLG mediante la deposición de grafeno sobre nanoelectrodos de manganita, separados por unas pocas centenas de nanómetros. Las medidas de magnetotransporte en este tipo de estructuras híbridas han mostrado la presencia de una transición metal-aislante y de un comportamiento histerético en las características tensión-corriente de tipo memristivo (memoria no volátil). Como posible interpretación del fenómeno observado se ha propuesto un escenario que se basa en el papel dominante que juega la generación y la acumulación de las vacantes de oxígeno en la interfase entre el LSMO y el FLG, en las distintas configuraciones de campo eléctrico aplicado.

▪ **Uniones Túnel Magnéticas de TMR Colosal basadas en LSMO/GO**

Dentro de esta nueva clase de dispositivos híbridos se han estudiado las propiedades de sistemas de uniones túnel magnéticas de LSMO/GO/Ni. A partir del control de la exfoliación y posicionamiento de los *flakes* óxido de grafeno (GO) sobre LSMO, por primera vez, ha sido posible investigar el uso de este material como barrera túnel. La observación de magnetorresistencia túnel (TMR) en estructuras perpendiculares de LSMO/GO/Ni a baja temperatura ($T < 160$ K) ha confirmado plenamente esta posibilidad. Además, la variación controlada del continuo de los estados memristivos proporcionados por el GO (ya demostrados en capas más gruesas) ha dado lugar a la posibilidad de:

- 1) variar el signo del TMR (de negativo a positivo);
- 2) modular de forma continua el valor del TMR positivo hasta valores de más de un 3000% (TMR colosal).

Estas evidencias han probado, por lo tanto, que los dispositivos fabricados constituyen una nueva clase de uniones túnel magnéticas, de tipo memristivo y de TMR colosal modulable. Tanto el fenómeno de la inversión del TMR como su modulación hasta valores elevados, se ha explicado en términos de control de la acumulación de vacantes de oxígeno en la interfase del óxido de grafeno con el níquel bajo la aplicación de un campo eléctrico externo, que a su vez da lugar a efectos de filtrado de espín en la interfase GO/Ni.

Las características peculiares del transporte dependiente de espín en estos sistemas pueden dar lugar a interesantes aplicaciones en espintrónica.

▪ *Pinning de Vórtices inducido por efecto de proximidad en estructuras YBCO/nanodots magnéticos de manganitas*

El *know-how* acumulado para la fabricación de nanohilos de manganita ha sido utilizado para la definición de matrices ordenadas de *nanodots* de manganitas ferro y antiferromagnéticas. En la serie de experimentos que combinan los patrones de *nanodots* con el cuprato de YBCO, se ha hallado un consistente efecto de anclaje de vórtices que proporciona una importante caída del valor de la resistencia en las características de resistencia-campo magnético para determinados campos magnéticos (*match-fields*), a lo largo de la transición superconductora. Se ha demostrado que el fenómeno de *pinning* encontrado se debe a dos factores fundamentales:

- 1) la presencia de corrugación inducida por la red de *dots* de manganita (ferro e antiferromagnética) subyacente a la película epitaxial de YBCO;
- 2) el magnetismo de los *dots* ferromagnéticos.

Utilizando criterios de comparación adecuados de las distintas muestras, ha sido posible establecer que el factor dominante en el fenómeno de anclaje de vórtices observado es el efecto de proximidad ferromagnético/ superconductor inducido en la interfase entre el *dot* ferromagnético y el YBCO. La depresión local de del parámetro de orden favorece una disminución de la energía de condensación de

modo que el vórtice encuentra en el *dot* su configuración de mínima energía (para campos magnéticos correspondientes a los *matching-fields*).

▪ *Efecto de proximidad de largo alcance en estructuras planares de YBCO/LCMO*

El intento de inducir correlaciones superconductoras de largo alcance (pares de *Cooper* en estado de triplete, $S=1$) en heteroestructuras planares basadas en cupratos superconductores de alta temperatura y óxidos medio metálicos (*half-metal*) ha representado, sin lugar a duda, el mayor reto de este trabajo de tesis. Resultados preliminares en medidas de magnetotransporte a muy baja temperatura (<100 mK) han indicado la existencia de un acoplamiento *Josephson* muy intenso entre los electrodos de YBCO separados por un nanopuente de manganita de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Debido a la complejidad de las muestras no ha sido posible descartar la presencia de artefactos intrínsecos al método de fabricación. Con el objeto de aclarar la posible presencia de un efecto de proximidad de largo alcance se han desarrollado posteriormente dos técnicas de fabricación que no han permitido reproducir el efecto, probablemente como consecuencia de daño asociado al proceso de fabricación.

A.1

Resumen en Inglés

1. Motivation

The field of transition metal oxide (TMOs) is expanding rapidly in recent years, due to the large variety of solid state phases (superconducting, ferromagnetic, multiferroic, metallic, insulating, etc.) coexisting or competing in rich phase diagrams with very similar characteristic energies [1–5]. The discovery of both, high critical temperature superconductors (HTS) [6,7] and colossal magnetoresistance (CMR) materials [4,8], has opened exciting avenues towards potential applications in nanoelectronics and spintronics. In particular, epitaxial thin-film properties of oxide heterostructures are being intensely investigated, because of the novel and interesting properties related with the interfaces phenomena [9,10]. Nevertheless, the hardness, high growth temperature and complex chemistry make nanostructuring processes intrinsically difficult in oxides, what has converted the design of oxide-based nanodevices in a big challenge. The filling of this gap is one of the purposes of this *P.h.D.* thesis work. Special attention will be paid to the effect of nanostructuring in modifying specific bulk properties of the material when its

dimensions are reduced to make them comparable to the specific characteristic lengths of the physical phenomena under study.

Different hybrid heterostructures were explored throughout this thesis work. The development of new strategies of TMOs nanofabrication, which preserves all the pristine material properties, provided the possibility to investigate a wide range of novel effects at the range of characteristic length scale of the phenomena. All the experiments highlighted the key role played by complex oxides interfaces. We aim at, designing and engineering a new class of spintronics nanodevices based on complex transition metal oxides. In particular we will examine novel hybrid organic/oxide and superconductor/ferromagnetic planar nanostructures.

2. Main Results and Conclusions of this Thesis

In this thesis work, we designed and developed a number of innovative nanofabrication techniques which opened us the doors for the exploration of TMOs nanodevices involving cuprates ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) and ferromagnetic half-metallic manganites ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$), in combination in some cases with graphene-based materials. The most relevant objectives and achievements can be summarized as follows:

- **Planar graphene/oxide devices.** In the first experiment we performed the magnetotransport characterization of hybrid few layer graphene (FLG) nanodevices with epitaxial nanopatterned $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 20 nm thick manganite electrodes grown on SrTiO_3 (100) substrates. The FLG graphene was deposited onto the predefined manganite nanowires by using a mechanical transfer technique. This kind of nanodevices exhibits an interesting *resistive switching* (RS) and hysteretic transport as measured by current-voltage curves, and the resistance can be reversibly switched between high and low states. This RS behaviour, which yields to a consistent non-volatile memory response, was explained in terms of the modulation of the concentration of oxygen vacancies at the contact interface by the applied electric field; as a result, resistance can be controlled between (stable) high and low values with an applied voltage in a bi-

stable memory effect, which could be exploited in future non-volatile memory concepts in nanoelectronic applications.

- **Magnetic tunnel junctions with graphene oxide GO barriers.** Resistive switching in Graphene Oxide (GO) structures has shown its potential for future non-volatile memory applications. We explored the potential of GO (2-20 layers thick) as tunnel barriers in combination with half-metallic $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) manganites. This new class of hybrid LSMO/GO/Ni magnetic tunnel junctions (MTJs) shows a colossal tunnelling magnetoresistance ($\text{TMR} \approx 3000\%$) combined with a memristive-like behaviour (RS), which exhibits more than two orders of magnitude resistance change (between high and low states) at low temperature. The sign of the TMR changes from positive to negative upon resistive switching of the GO. We explained the RS in terms of (redox) generation of oxygen vacancies at the GO metal interfaces and their diffusion through the GO layer under the large applied electric fields (10^5 V/m). Further, we interpreted the sign inversion as due to changes in the Ni surface bonding state occurring as the result of the oxygen accumulation (depletion) at its surface. This novel memristive MTJs may be useful for future design of *spin-memristive* devices applications.

- **Vortex pinning in cuprates by oxide nanostructures.** In the third experiment, we used the long range ferromagnet/superconductor proximity effect occurring at cuprate/manganite interfaces to modify vortex matter of a HTS superconducting cuprate. We have designed and fabricated a periodic array of manganite nanodots to periodically modulate the suppression of superconductivity of the cuprate and create an artificial pinning landscape, which is detected in a transport experiment. We addressed the magnetic-proximity origin of the pinning mechanism at the interface between magnetic nanodots and YBCO by: 1) replacing the ferromagnet by an antiferromagnet (which can be done within and same manganite phase diagram); 2) modulating the vortex anisotropy by controlling the oxygen content of the cuprate. We have discovered a novel pinning phenomenon triggered by a non-conventional magnetic proximity effect at a correlated oxide interface.

Furthermore, the results found in our experiment has an important technological potential because they constitutes the first evidence for the controlled vortex dissipation in a cuprate superconductor by an ordered array of magnetic nanostructures, which might open a new route towards large scale applications of HTS superconductors.

- **Planar *Josephson* junctions with ferromagnetic barriers.** Previous theoretical and experimental previous works showed the possibility of a long range equal-spin proximity effect which may induce superconducting correlations in a ferromagnet which propagate over long distances. However, this possibility was not demonstrated with unambiguous experiment of *Josephson* coupling in a well-defined planar geometry. We have investigated the possibility to induce a proximity long-range spin-triplet supercurrents in planar *Josephson* junctions with ferromagnetic half-metallic barriers. For that purpose, we designed three different nanofabrication techniques which allowed us to achieve a novel class of YBCO/LCMO planar nanodevices for spin-triplet supercurrent generation and detection. From magnetotransport characterization, at very low temperatures ($T < 100$ mK), we found an interesting non-conventional *Josephson* effect, which survives upon the application of over 10 T of in-plane magnetic fields and over 0.4 T out-of-plane magnetic fields (showing the characteristic *Fraunhofer* pattern). We interpreted these evidences as a proof of the existence of the long range proximity effect at the YBCO/LCMO interfaces driven by equal spin triplet correlations. This result may pave the way towards device concepts in a future *superconducting spintronics*.

3. References

- [1] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [2] Y. Tokura and N. Nagaosa, Science (80-.). **288**, (2000).
- [3] Y. Tokura, Phys. Today **56**, 50 (2003).

- [4] E. Dagotto, *Science* (80-.). **309**, 257 (2005).
- [5] Y. Tokura and H. Hwang, *Archaeometry* **7**, 694 (2008).
- [6] J. G. Bednorz and K. A. Müller, **193**, 189 (1986).
- [7] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [8] E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Reports* **344**, 1 (2001).
- [9] H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Nat. Mater.* **11**, 103 (2012).
- [10] J. Mannhart, *Nat. Mater.* **11**, 91 (2012).

A.2

Resumen en Español

1. Motivación

El campo de los óxidos de metales de transición (TMOs) se ha expandido rápidamente en los últimos años debido a que en estos materiales coexisten o compiten, en escalas de energías muy similares, gran variedad de fases de estado sólido (superconductora, ferromagnética, multiferroica, metálica, aislantes, etc.) dando lugar a diagramas de fases complejos [1–5]. El descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica (HTS) [6,7] y los compuestos de magnetorresistencia colosal (CMR) [4,8] han abierto las puertas para las aplicaciones de estos materiales en el campo de la nanoelectrónica y espintrónica. En concreto, las propiedades de las películas delgadas de heteroestructuras epitaxiales de óxidos están siendo objeto de un intenso estudio a causa de las novedosas propiedades que aparecen debido a los fenómenos interfaciales entre capas de distintos materiales [9,10]. Sin embargo, la dureza de estos óxidos, sus condiciones extremas de crecimiento en película delgada (alta temperatura) y su química compleja hacen que los procesos de nanoestructuración sean muy difíciles de lograr y, por tanto, que el diseño de nanodispositivos basados en estos materiales se haya convertido en

un gran reto. Uno de los propósitos de este trabajo de tesis es explorar nuevos métodos de nanofabricación que sean compatibles con las propiedades intrínsecas de esta familia de materiales. Se pondrá especial atención al efecto de la nanoestructuración en la modificación de las propiedades específicas de volumen del material cuando se reducen sus dimensiones para que sean comparables a las longitudes características de los fenómenos físicos objetos de estudio.

A lo largo de esta tesis se han explorado diferentes tipos de heteroestructuras combinando distintos materiales y se han desarrollado nuevas estrategias de nanofabricación de los TMOs que son capaces de conservar todas las propiedades de los materiales de origen, dando lugar a la posibilidad de investigar una amplia gama de efectos novedosos en el rango de escala de las longitudes características de los fenómenos. Es importante señalar que todos los experimentos realizados han evidenciado el papel fundamental que juegan las interfases entre los óxidos complejos en la aparición de nuevas propiedades. Nuestro principal objetivo ha sido el diseño y el desarrollo de una nueva clase de nanodispositivos espintrónicos basados en óxidos complejos de metales de transición. En particular se han examinado nuevas nanoestructuras planares usando heteroestructuras híbridas orgánico-óxido y superconductor-ferromagnético.

2. Resultados Principales y Conclusiones de esta Tesis

En este trabajo de tesis hemos diseñado y desarrollado una serie de técnicas de nanofabricación innovadoras que han permitido explorar nanodispositivos basados en TMOs como los cupratos ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) y las manganitas ferromagnéticas medio metálicas ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) que en ocasiones han sido combinadas con materiales basados en grafeno. Los objetivos y los logros más relevantes se resumen a continuación:

- **Dispositivos planares de grafeno/óxido.** En este primer experimento hemos desarrollado la caracterización del magnetotransporte de un sistema de grafeno de unas pocas capas de carbono (FLG) sobre $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoestructurado, previamente crecido de forma epitaxial sobre sustratos de SrTiO_3 (100). El grafeno FLG fue depositado usando la técnica de transferencia mecánica sobre nanohilos de manganita. Estos dispositivos presentaban un efecto interesante de cambio de resistencia (RS) y

un fenómeno de transporte histerético medido en las curvas de corriente-voltaje. El valor de la resistencia eléctrica de este sistema se puede cambiar de forma reversible entre dos estados distintos (alta resistencia y baja resistencia). Este comportamiento se explica en términos de una modulación de la concentración de vacantes de oxígeno en la interfase de contacto grafeno-manganita mediante la aplicación de un campo eléctrico. Como consecuencia, la resistencia eléctrica de dicho sistema puede controlarse entre dos estados distintos mediante un voltaje aplicado, creando un efecto de memoria bi-estable que se podría usar en aplicaciones de dispositivos de memoria no-volátil de dimensiones nanométricas.

- **Uniones túnel magnéticas con barrera de óxido de grafeno (GO).** El efecto del cambio de la resistencia eléctrica en estructuras de óxido de grafeno es una gran promesa para aplicaciones en dispositivos de memoria no-volátil. Hemos estudiado la utilidad del GO (de 2 a 20 capas de grosor) como barrera túnel combinándolo con electrodos ferromagnéticos de níquel (Ni) y manganita medio-metálica de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO). Esta nueva clase de dispositivos de unión túnel (MTJs) LSMO/GO/Ni presentan una magnetorresistencia túnel colosal cercana al 3000% y un comportamiento de tipo memristivo que muestra variaciones de resistencia de más de dos órdenes de magnitud, a baja temperatura. El signo del valor de la magnetorresistencia túnel (TMR) cambia de positivo a negativo con el cambio del valor de la resistencia de la barrera de GO. El fenómeno del cambio de resistencia es explicado como un efecto producido por la creación de vacantes de oxígeno en las interfases entre el GO y los metales y su difusión a través de la capa de GO, que ocurre al aplicar altos campos eléctricos (10^5 V/m). Además interpretamos la inversión en el signo del TMR como consecuencia del cambio de los estados superficiales de enlace del Ni que ocurre como resultado de la acumulación (disminución) del oxígeno en su superficie. Estos novedosos efectos memristivos en uniones túnel magnéticas pueden tener gran utilidad para el diseño de nuevas aplicaciones en dispositivos magnetoelectrónicos.
- **Anclaje de vórtices en cupratos mediante nanoestructuras de óxidos.** En el tercer experimento se ha usado el efecto de proximidad de largo alcance

ferromagnético/superconductor en la interfase cuprato/manganita para modificar la estructura de vórtices del cuprato superconductor de alta temperatura. Se ha diseñado una matriz periódica de *nanodots* de manganita ferromagnética para modular de forma periódica la supresión de la superconductividad y crear un sistema artificial de anclaje de vórtices que se detecta en las medidas de magnetotransporte. Se ha dirigido la atención al efecto de proximidad magnético como posible mecanismo de anclaje en las interfases entre los *nanodots* magnéticos y el cuprato superconductor mediante: 1) el reemplazo del material ferromagnético por otro antiferromagnético (esto puede hacerse con la misma manganita en otra posición de su diagrama de fases); 2) la modulación de la anisotropía de los vórtices controlando la concentración de oxígeno en el cuprato. Se ha descubierto un nuevo mecanismo de anclaje producido por un inusual efecto de proximidad magnético en una interfase de óxidos correlacionados. Además, los resultados obtenidos en nuestro experimento tienen un potencial tecnológico ya que constituyen la primera evidencia de disipación controlada de vórtices en un cuprato superconductor por una matriz ordenada de nanoestructuras magnéticas que podrían dar lugar a nuevas rutas en el desarrollo de aplicaciones de superconductores de alta temperatura a gran escala.

- **Uniones *Josephson* planares con barrera ferromagnética.** Trabajos teóricos y experimentales previos han mostrado la posibilidad de inducir correlaciones superconductoras en un material ferromagnético hasta largas distancias (efecto de proximidad de largo alcance). Sin embargo, esta posibilidad no ha sido todavía demostrada sin ambigüedad con experimentos de acoplamiento *Josephson* en una geometría planar bien definida. En este trabajo hemos investigado la posibilidad de inducir supercorrientes de tripletes de espín de largo alcance en uniones *Josephson* planares con barreras ferromagnéticas medio metálicas. Para este propósito, hemos diseñado tres técnicas diferentes de nanofabricación que nos permiten lograr una nueva clase de nanodispositivos planares YBCO/LCMO para la generación y detección de supercorrientes de tripletes de espín. De la caracterización del magnetotransporte a muy bajas temperaturas ($T < 100$ mK) hemos obtenido un interesante efecto *Josephson* (inusual), que perdura por encima de 10 T de campo magnético aplicado en el plano de la muestra y por encima de 0.4 T de campo

magnético aplicado fuera del plano (mostrando el característico patrón de *Fraunhofer*). Hemos interpretado estas evidencias como una prueba de la existencia de un efecto de proximidad de largo alcance en la interfase YBCO/LCMO producido por correlaciones de tripletes con mismo espín. Este resultado podría allanar el camino para la creación de nuevos dispositivos espintrónicos usando superconductores.

3. Referencias

- [1] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [2] Y. Tokura and N. Nagaosa, *Science* **288**, (2000).
- [3] Y. Tokura, *Phys. Today* **56**, 50 (2003).
- [4] E. Dagotto, *Science* **309**, 257 (2005).
- [5] Y. Tokura and H. Hwang, *Archaeometry* **7**, 694 (2008).
- [6] J. G. Bednorz and K. A. Müller, **193**, 189 (1986).
- [7] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [8] E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Reports* **344**, 1 (2001).
- [9] H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Nat. Mater.* **11**, 103 (2012).
- [10] J. Mannhart, *Nat. Mater.* **11**, 91 (2012).

Lista de Publicaciones

1. Artículos publicados

- [1] **M. Rocci**, J. Azpeitia, J. Trastoy, A. Perez-Muñoz, M. Cabero, C. Munuera, F. Mompean, M. Garcia-Hernandez, K. Bouzehouane, Z. Sefrioui, C. Leon, A. RiveraCalzada, J. E. Villegas, and J. Santamaria, *“Proximity driven commensurate pinning in YBaCuO through all-oxide magnetic nanostructures” Nano Lett.*, 2015. (ACEPTADO)
- [2] **M. Rocci**, J. Tornos, A. Rivera-Calzada, Z. Sefrioui, M. Clement, E. Iborra, C. Leon, and J. Santamaria, *“Resistive switching in manganite/graphene hybrid planar nanostructures” Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 102408, 2014.
- [3] M. A. Frechero, **M. Rocci**, R. Schmidt, M. R. Díaz-Guillén, O. J. Durá, A. Rivera-Calzada, J. Santamaria, and C. Leon, *“Caracterización eléctrica de fronteras de grano en conductores iónicos mediante medidas de espectroscopia de impedancias en un bicristal” Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 51, no. 1, pp. 13–18, 2012.
- [4] C. Visani, J. Tornos, N. Nemes, **M. Rocci**, C. Leon, J. Santamaria, S. te Velthuis, Y. Liu, A. Hoffmann, J. Freeland, M. Garcia-Hernandez, M. Fitzsimmons, B. Kirby, M. Varela, and S. Pennycook, *“Symmetrical interfacial reconstruction and magnetism in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ heterostructures,” Physical Review B*, vol. 84, no. 6. 2011.

- [5] C. Visani, N. M. Nemes, **M. Rocci**, Z. Sefrioui, C. Leon, S. G. E. te Velthuis, a. Hoffmann, M. R. Fitzsimmons, F. Simon, T. Feher, M. Garcia-Hernandez, and J. Santamaria, “*Directionally controlled superconductivity in ferromagnet/superconductor/ferromagnet trilayers with biaxial easy axes*” *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 9, p. 094512, Mar. 2010.

2. Artículos en fase de revisión

- [1] M. A. Frechero, **M. Rocci**, G. Sanchez-Santolino, A. Kumar, J. Salafranca, R. Schmidt, M. Diaz-Guillen, O. Dura, A. Rivera-Calzada, R. Mishra, S. Jesse, S. Pantelides, S. Kalinin, M. Varela, S. J. Pennycook, and J. Santamaria, “*Paving the way to nanoionics: atomic origin of barriers for ionic transport through interfaces*” *Sci. Rep.*, 2015.